

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA
PRODUZIONE**

**DOTTORATO DI RICERCA
IN
INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA
PRODUZIONE
(XIX CICLO)**

***PROCESSI DI ESPANSIONE DI
NANOCOMPOSITI A BASE DI PCL***

**CANDIDATO
Carlo MARRAZZO**

**RELATORE
Prof. Salvatore IANNACE**

**CO-RELATORE
Ing. Ernesto DI MAIO**

INDICE

SOMMARIO

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO

- 1.1. Espansi polimerici – Introduzione**
- 1.2. Classificazione degli espansi polimerici**
- 1.3. Principali metodi di produzione degli espansi**
- 1.4. Formazione di un espanso termoplastico: principi**
- 1.5. Scopo del lavoro**
- 1.6. Struttura del lavoro**

CAPITOLO 2

NUCLEAZIONE E CRESCITA DELLE CELLE

- 2.1. Introduzione**
- 2.2. Teoria della nucleazione omogenea**
- 2.3. Teoria della nucleazione eterogenea**
- 2.4. Teoria della crescita**
 - 2.4.1. Crescita di bolla singola in fluido infinito**
 - 2.4.2. Modello di crescita a celle**

CAPITOLO 3

ANALISI DEL PROCESSO DI ESPANSIONE E PROGETTAZIONE DEL SISTEMA PER LA REALIZZAZIONE DEGLI ESPANSI

- 3.1. Introduzione**
- 3.2. Analisi del processo di espansione di un polimero**
- 3.3. Parametri del processo di espansione**
- 3.4. Progettazione del sistema per la realizzazione degli espansi**

CAPITOLO 4

STUDIO DELLE RELAZIONI ESISTENTI TRA LE VARIABILI DI PROCESSO E LE CARATTERISTICHE DEGLI ESPANSI

- 4.1. Introduzione**
- 4.2. Materiali utilizzati**
- 4.3. Procedure di prova**
 - 4.3.1. Preparazione dei campioni da sottoporre al processo di espansione**
 - 4.3.2. Espansione dei campioni**
 - 4.3.3. Caratterizzazione degli espansi**
- 4.4. Pianificazione dei test di espansione**
- 4.5. Effetto dei parametri di processo sulla densità degli espansi**
- 4.6. Effetto dei parametri di processo sulla morfologia degli espansi**
- 4.7. Conclusioni**

CAPITOLO 5

EFFETTO DEGLI AGENTI NUCLEANTI SUL PROCESSO DI ESPANSIONE

- 5.1. Introduzione**

- 5.2. Materiali utilizzati**
- 5.3. Miscelazioni**
- 5.4. Prove calorimetriche**
- 5.5. Prove di espansione**
 - 5.5.1. Effetto della quantità di agenti nucleanti**
 - 5.5.2. Effetto della temperatura di espansione**
 - 5.5.3. Afferro del tipo di agente espandente**
- 5.6. Conclusioni**

BIBLIOGRAFIA

INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

Indice delle figure

Figura 1 - esempio schematico di struttura espansa

Figura 2 - espanso a celle aperte (a); espanso a celle parzialmente aperte (b); espanso a celle chiuse (c)

Figura 3 - espanso convenzionale (a); espanso microcellulare (b); espanso nanocellulare (c)

Figura 4 - andamento qualitativo della variazione di energia libera associata alla formazione di un nucleo

Figura 5 - nucleazione di una bolla su una superficie solida

Figura 6 - schema del sistema utilizzato per lo studio delle relazioni esistenti tra parametri di processo e caratteristiche degli espansi

Figura 7 - andamento della temperatura e della pressione durante il processo di ottenimento dei campioni da sottoporre ad espansione

Figura 8 - curve di raffreddamento dalla temperatura di saturazione a quelle di espansione

Figura 9 - profilo della pressione e della sua derivata temporale; la velocità di espansione risulta la stessa indipendentemente dalla pressione di saturazione

Figura 10 - profilo della pressione e della sua derivata temporale; la velocità di espansione risulta differente anche se la pressione di saturazione è la stessa in tutte le prove

Figura 11 - effetto della temperatura di espansione sulla densità del PCL espanso con azoto a $P_{sat}=125$ bar e $\Delta\dot{P}=220$ bar/s

Figura 12 - densità dei campioni di PCL espansi in diverse condizioni delle variabili di processo; 44.5°C (○), 46.5°C (*) and 48.5°C (+)

Figura - rappresentazione grafica dei piani di densità parametrici nella variabile di processo T_{foam}

Figura 14 - vista in piano della sezione isodensità 250Kg/m³ ricavata dalla rappresentazione dei piani parametrici nella variabile T_{foam}

Figura 15 - rappresentazione grafica dei piani di densità parametrici nella variabile di processo P_{sat}

Figura 16 - rappresentazione grafica dei piani di densità parametrici nella variabile di processo dP/dt

Figura 17 - numerosità di celle dei campioni di PCL espansi in diverse condizioni delle variabili di processo; 44.5°C (○), 46.5°C (*) and 48.5°C (+)

Figura 18 - vista in piano della sezione iso-dimensione celle 100 μ m ricavata dalla rappresentazione dei piani parametrici nella variabile T_{foam}

Figura 19 - micrografie dei campioni espansi ottenuti dai test G, H, A

Figura 20 - temperatura del fuso e torque registrate durante un tipico processo di miscelazione tra PCL ed un generico agente nucleante

Figura 21 - cristallizzazione isoterma condotta a 45°C sui compositi di PCL contenenti 0.4% in peso di particelle nucleanti

Figura 22 - cristallizzazione isoterma condotta a 45°C su alcuni dei compositi di PCL contenenti diverse quantità di particelle nucleanti

Figura 23 - effetto della percentuale di filler sulla densità degli espansi di PCL prodotti con N₂ nella seguenti condizioni: $T_{foam}=47.5^{\circ}\text{C}$, $P_{sat}=125\text{bar}$, $\Delta\dot{P}=220\text{bar/s}$

Figura 24 - effetto della temperatura di espansione sulla densità degli espansi per tre compositi: 230L (▼), 30B-hs (▲), 130F (■)

Figura 25 - numerosità di celle per i compositi di PCL espansi con N₂ nella seguenti condizioni: $T_{foam}=45^{\circ}\text{C}$, $P_{sat}=125\text{bar}$, $\Delta\dot{P}=220\text{bar/s}$

Figura 26 - numerosità di celle per i compositi di PCL espansi con N₂ nella seguenti condizioni: $T_{foam}=47.5^{\circ}\text{C}$, $P_{sat}=125\text{bar}$, $\Delta\dot{P}=220\text{bar/s}$

Figura 27 - micrografie del PCL puro (A), del composito 30B-hs (B) e del composito 130F (C), contenuti lo 0.4% in peso dei rispettivi agenti nucleanti ed espansi a 47.5°C

Figura 28 - effetto della temperatura di espansione sulle numerosità di celle e sulla densità degli espansi per alcuni dei compositi contenenti 0.4% in peso di agente nucleante ed espansi utilizzando $P_{sat}=125\text{bar}$, $\Delta P=220\text{bar/s}$

Figura 29 - micrografie dei campioni di PCL puro, caricato con talco e Cloisite 30B allo 0.4% in peso, espansi a diverse temperature

Figura 30 - curva di raffreddamento dalla temperatura di saturazione a quelle di espansione, per il sistema PCL/CO₂

Figura 31 - variazione percentuale di peso nel tempo di alcuni campioni di PCL espansi con anidride carbonica

Figura 32 - effetto dei vari filler sulla densità per campioni espansi con azoto a 51°C e anidride carbonica a 30°C

Figura 33 - effetto dei vari filler sulla numerosità di celle per campioni espansi con azoto a 51°C e anidride carbonica a 30°C

Figura 34 - micrografie di espansi di PCL puro espanso con anidride carbonica a 30°C (a) e azoto a 51°C (c) e di PCL caricato con lo 0.4% in peso di biossido di titanio 130F espansi con gli stessi gas e con le stesse temperature (b e d, rispettivamente)

Indice delle tabelle

Tabella 1 - prove di espansione effettuate per determinare la dipendenza tra le variabili di processo e le caratteristiche degli espansi

Tabella 2 - confronto tra le densità degli espansi misurate sperimentalmente e quelle previste

Tabella 3 - confronto tra le dimensioni medie delle celle degli espansi misurate sperimentalmente e quelle previste

Tabella 4 - lista delle particelle utilizzate come agenti nucleanti

SOMMARIO

Il presente lavoro di tesi si colloca nell'ambito dello studio del processo di espansione dei polimeri termoplastici. Il punto di partenza è rappresentato dall'analisi dei vari stadi che conducono alla formazione di un espanso, partendo da una soluzione polimero-agente espandente, passando per la nucleazione e crescita delle celle e giungendo, infine, alla stabilizzazione della struttura cellulare. Questa analisi preventiva ha permesso di individuare i fattori termodinamici e le variabili di processo che influenzano i vari stadi dell'espansione. L'utilizzo di un sistema di espansione discontinuo realizzato per controllare in maniera indipendente le variabili di processo ha permesso di effettuare prove sperimentali di espansione i cui risultati, in termini di densità e di numerosità cellulare, sono stati messi in relazione alle variabili di processo. Le relazioni individuate sono state riportate in termini analitici e mediante rappresentazioni grafiche tridimensionali ed hanno fornito uno strumento di previsione utile per ottenere strutture espanse con caratteristiche controllate. Infine, considerando che la formazione di una struttura espansa è influenzata non solo dalle variabili di processo ma anche dalla eventuale presenza di agenti nucleanti all'interno della matrice polimerica, si è passati ad indagare il ruolo degli agenti nucleanti nei vari stadi del processo di espansione.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO

1.1. ESPANSI POLIMERICI – INTRODUZIONE

Gli espansi polimerici, comunemente indicati col nome di schiume polimeriche, sono generalmente definiti come materiali bifasici, in cui una fase solida costituita da un bulk polimerico coesiste con una fase gassosa [1]. Si tratta, in pratica, di una struttura cellulare, come ne esistono diverse in natura: il legno, il sughero, gli alveari, etc. In Figura 1 si riporta un immagine, acquisita al microscopio a scansione elettronica, che riproduce una tipica struttura polimerica espansa. Lo scopo di tale immagine è quello di rappresentare in maniera visiva la definizione che si è data pocanzi relativamente agli espansi polimerici.

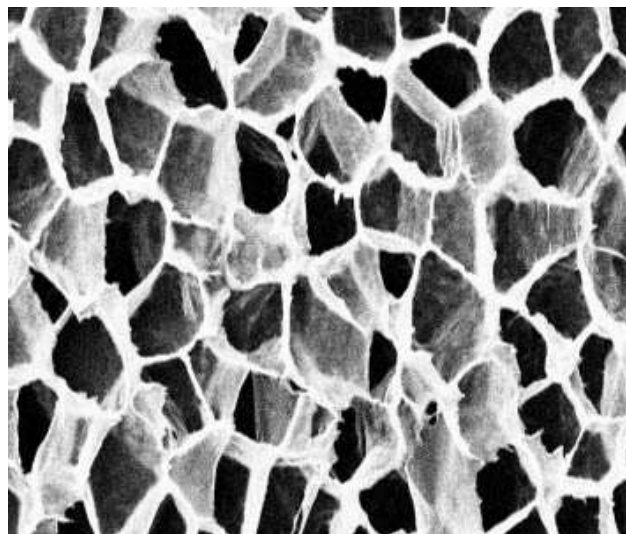


Figura 1: esempio schematico di struttura espansa

Dal punto di vista teorico, ogni polimero potrebbe essere espanso. In effetti, però, solo un numero alquanto ristretto di polimeri viene espanso industrialmente, per la produzione di manufatti.. Ciò è dovuto ad una serie di difficoltà tecnologiche legate alla possibilità di ottenere una buona struttura espansa, evitando la mancata espansione del sistema, da un lato, o l'immediato collasso della struttura cellulare appena formata, dall'altro. Nonostante ciò esiste un mercato molto vasto di manufatti realizzati in materiali polimerici espansi. Infatti, gli espansi polimerici, in quanto materiali eterogenei, presentano la possibilità di combinare le proprietà della matrice polimerica a quelle tipiche di una struttura cellulare permettendo, così, di ottenere un prodotto molto versatile le cui caratteristiche finali possono essere modulate in funzione dell'applicazione specifica cui essi vengono destinati. In maniera abbastanza intuitiva si può immaginare che, oltre alle caratteristiche proprie della matrice polimerica, le proprietà macroscopiche di un espanso dipendono fortemente dalla densità dell'espanso e dalle caratteristiche morfologiche della struttura

cellulare (dimensione media e distribuzione dimensionale delle celle, spessore delle pareti. eventuale grado di interconnessione delle celle qualora ci fossero pareti non integre tra due o più celle).

Da quanto appena detto si deduce che i polimeri espansi sono caratterizzati da un'elevata versatilità, che ne permette l'applicazione in numerosi settori:

- **industria automobilistica** per la produzione di parti caratterizzate da basso peso ma, contemporaneamente, da elevate capacità di assorbire energia ad impatto, quali ad esempio i paraurti;
- **industria del packaging** per la produzione di contenitori leggeri ed in grado di proteggere il contenuto
- **industria degli isolanti termici ed acustici**, che sfruttano la natura cellulare degli espansi per ottenere manufatti ad elevata capacità di assorbimento termico o acustico
- **industria calzaturiera**, per la produzione di parti delle scarpe in grado di assorbire gli impatti tra il suolo ed il piede e garantire, così, un maggior comfort durante la camminata
- **settore biomedicale**, in particolare per la produzione di scaffold realizzati in polimeri biodegradabili da utilizzare come struttura per la crescita di tessuti ossei.

Non è esagerato affermare che questa tipologia di materiali è presente nelle attività quotidiane di ogni persona: basta pensare ad applicazioni quali, ad esempio, i pannelli isolanti delle abitazioni o dei frigoriferi, i riempitivi dei paraurti degli autoveicoli o dei caschi, le suole e le intersuole delle scarpe, le confezioni protettive all'interno delle quali vengono inseriti manufatti delicati. Di conseguenza questi prodotti occupano un'importante fetta di mercato che col passare degli

anni ha subito una costante crescita. Attualmente negli Stati Uniti l'industria degli espansi polimerici occupa circa il 10% dell'intero mercato delle industrie di materie plastiche e secondo uno studio del Business Communications Company il periodo 2001-2006 ha visto un aumento nel volume di vendite degli espansi polimerici, sul mercato statunitense, pari al 2.8% [2]. Questo andamento continua a far crescere l'interesse delle industrie e dei ricercatori verso questa tipologia di materiali sia per quanto riguarda la possibilità di trovare soluzioni innovative per ottenere particolari microstrutture, alle quali corrispondono specifiche proprietà macroscopiche, sia per quanto concerne il miglioramento dei processi di produzione.

1.2. CLASSIFICAZIONE DEGLI ESPANSI POLIMERICI

L'abbondante produzione di espansi polimerici ha introdotto il problema di classificare questi materiali in base ad alcune loro proprietà. Le classificazioni che normalmente vengono utilizzate in letteratura si rifanno alla logica secondo cui le caratteristiche finali di un espanso derivano dalla combinazione delle proprietà dei materiali di partenza e dalla specifica microstruttura che il processo di espansione è in grado di conferire al prodotto finito. Esistono tre classificazioni normalmente utilizzate, ognuna basata su una caratteristica peculiare conferita al prodotto finito dal materiale di partenza e/o dalla specifica microstruttura derivante dal processo di espansione [3].

Una prima grossa classificazione distingue gli *espansi flessibili* da quelli *rigidi*. Essa si basa su una caratteristica propria della matrice polimerica di partenza: se la sua temperatura di transizione vetrosa è al di sotto della temperatura ambiente la sua espansione produrrà schiume

appartenenti alla prima categoria, in caso contrario schiume appartenenti alla seconda. Questa classificazione dipende sicuramente dal tipo di polimero di partenza ma, a parità di tipologia di polimero, anche dalle sue caratteristiche specifiche quali, ad esempio, il grado di cristallinità o il livello di cross-linking. Un'ulteriore classificazione può essere fatta considerando la struttura cellulare generata in seguito al processo di espansione. Se le celle sono costituite da pareti integre e, quindi, sono separate l'una dall'altra si parla di ***espansi a celle chiuse***; se invece le pareti sono parzialmente rotte e le celle sono interconnesse tra loro si parla di ***espansi a celle aperte***. Esiste, poi, tutta una vasta gamma di situazioni intermedie tra le due appena menzionate nelle quali si hanno celle parzialmente aperte. Alcuni esempi illustrativi sono riportati in Figura 2. Dal punto di vista pratico, in funzione della percentuale di celle aperte e del livello di apertura si possono immaginare diverse applicazioni. Considerando la dimensione media delle celle costituenti l'espanso, infine, si può fare un'ulteriore classificazione secondo cui si parla di ***espansi convenzionali*** quando la dimensione media delle celle è dell'ordine di $10^2 \mu\text{m}$; di ***espansi microcellulari*** per dimensioni comprese tra 10 e $100 \mu\text{m}$; di ***espansi nanocellulari*** quando le dimensioni medie cellulari sono uguali o inferiori a $1 \mu\text{m}$ (Figura 3).

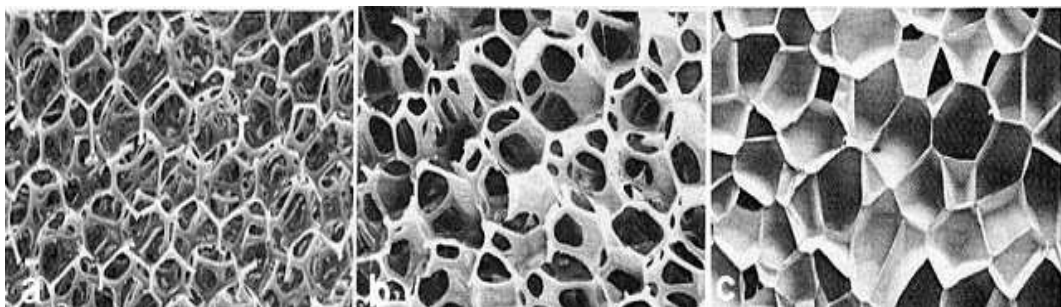


Figura 2: espanso a celle aperte (a); espanso a celle parzialmente aperte (b); espanso a celle chiuse (c)

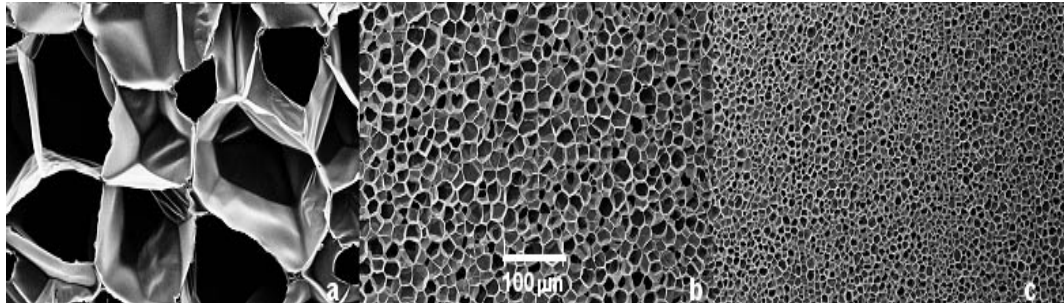


Figura 3: espanso convenzionale (a); espanso microcellulare (b); espanso nanocellulare (c)

1.3. PRINCIPALI METODI DI PRODUZIONE DEGLI ESPANSI

I tradizionali metodi di produzione degli espansi polimerici si sono evoluti nel tempo per far fronte alle sempre nuove richieste del mercato. Accanto a questi, poi, se ne sono aggiunti degli altri nel corso degli anni. Attualmente le tecnologie comunemente utilizzate per l'espansione dei materiali polimerici si basano su metodi di natura meccanica, chimica o fisica.

Di seguito si riportano i principi su cui si basano alcuni dei metodi comunemente utilizzati [3]:

- decomposizione termica di un agente espandente di natura chimica, che genera azoto e/o anidride carbonica, mediante surriscaldamento indotto dall'esterno o come prodotto di una reazione esotermica durante il processo di polimerizzazione
- agitazione meccanica di gas in un sistema polimerico (fuso, soluzione o sospensione) il quale si irrigidisce per azione catalitica e/o termica, intrappolando così le bolle di gas all'interno della matrice

- volatilizzazione di liquidi bassobollenti all'interno di una matrice polimerica come risultato del calore esotermico di reazione o per riscaldamento
- volatilizzazione di gas prodotti dal calore esotermico di reazione durante la polimerizzazione
- formazione di bolle di gas, preventivamente solubilizzato nella matrice polimerica, in seguito ad una drastica instabilità termodinamica indotta mediante una riduzione di pressione (Pressure Induced Phase Separation - PIPS) o un aumento di temperatura (Temperature Induced Phase Separation - TIPS) nel sistema

Anche se ognuno di questi metodi presenta caratteristiche peculiari, tutti si rifanno agli stessi principi che stanno alla base della formazione di una struttura espansa. Dal momento che la comprensione di questi principi è fondamentale per poter intervenire sul processo di espansione al fine di ottenere particolari strutture cellulari, nel seguito di questo lavoro saranno esposti in maggior dettaglio i vari step che permettono, a partire da un polimero ed una gas, di ottenere una struttura cellulare.

1.4. FORMAZIONE DI UN ESPANSO TERMOPLASTICO:

PRINCIPI

Il presente lavoro di tesi focalizza l'attenzione sul processo di espansione dei polimeri termoplastici. Per questo motivo risulta di fondamentale importanza, prima di entrare nei dettagli, fornire i principi su cui si basa tale processo.

Gli espansi a matrice termoplastica sono, generalmente, prodotti mediante un processo basato sulla separazione di fase che avviene all'interno di una soluzione polimero-agente espandente (tipicamente un gas). La separazione di fase viene indotta sottoponendo il sistema ad una condizione di instabilità termodinamica. La fase gassosa può essere generata dalla separazione di un gas solubilizzato nella matrice, dalla vaporizzazione di un liquido presente al suo interno o dal gas liberato da una reazione chimica.

Indipendentemente dal tipo di agente espandente, il processo di espansione di un polimero termoplastico è costituito da tre step fondamentali [1]:

1. nucleazione delle bolle
2. crescita delle bolle
3. stabilizzazione della struttura espansa.

La nucleazione delle bolle avviene quando, in seno alla soluzione satura polimero/gas, viene indotta una condizione di sovrassaturazione del gas nel polimero. Tale condizione, come già visto nel paragrafo precedente, può essere indotta mediante una riduzione della pressione (metodo PIPS) o un aumento della temperatura (metodo TIPS). La condizione di sovrassaturazione porta alla separazione delle due fasi. Nei primissimi istanti le molecole di gas, che tendono a separarsi dalla fase polimerica, formano bolle costituite da un numero relativamente piccolo di molecole (nuclei). Se si generano condizioni termodinamiche favorevoli alla crescita del nucleo questo continuerà ad aumentare le sue dimensioni per effetto delle molecole di gas che, attraverso le sue pareti, diffondono al suo interno. La crescita della

bolla continuerà fin quando avviene la stabilizzazione della bolla o la rottura di una parete.

Le varie fasi appena descritte, dipendono fortemente dalle proprietà chimico-fisiche della soluzione polimero-agente espandente:

- proprietà interfacciali della soluzione, che influenzano la fase di nucleazione delle bolle
- proprietà viscoelastiche della soluzione e proprietà di trasporto dell'agente espandente nel polimero, che influenzano la crescita e la velocità di crescita delle bolle
- dinamiche di cristallizzazione della soluzione polimero-agente espandente, che influenzano la fase di stabilizzazione della struttura cellulare appena formata

Il processo di formazione di un polimero espanso si presenta particolarmente complesso perché tutti i parametri e le grandezze chimico-fisiche da cui esso dipende sono relative ad una soluzione polimero-agente espandente in condizione di non equilibrio che evolve in maniera molto rapida (tutto il processo di espansione si svolge in qualche decimo di secondo). Questa condizione rende particolarmente difficile sia la misura sperimentale delle grandezze di interesse che la loro previsione mediante modelli matematici.

1.5. SCOPO DEL LAVORO

La breve descrizione del fenomeno di espansione dei polimeri termoplastici, fornita al paragrafo precedente, mette in evidenza la complessità di questo processo. Allo scopo di razionalizzare tale processo e trarre delle indicazioni utili ai fini dello sviluppo tecnologico, nel presente lavoro sono stati analizzati, dal punto di vista

teorico e sperimentale, i suoi aspetti fondamentali. In particolare, sono stati analizzati teoricamente i processi di nucleazione e crescita delle bolle e la loro dipendenza dalle caratteristiche chimico-fisiche della soluzione polimero-agente espandente. Questa analisi teorica preventiva ha permesso di individuare i parametri di processo fondamentali che influenzano l'espansione di un termoplastico. A questo punto, utilizzando un sistema per la produzione discontinua di espansi opportunamente progettato, si è valutata l'influenza dei singoli parametri di processo sull'espansione e sulle caratteristiche finali degli espansi. L'ultima parte è stata dedicata all'utilizzo degli agenti nucleanti nel processo di espansione, ponendo particolare attenzione alla loro azione come punti di nucleazione eterogenea per le bolle e/o al loro effetto sulle dinamiche di cristallizzazione del sistema polimero-agente espandente in espansione. Tutto il lavoro sperimentale è stato svolto utilizzando il PCL (policaprolattone), un polimero termoplastico biodegradabile, come modello. Questa scelta è legata, da un lato, alla semplicità di lavorare in laboratorio con un polimero a basso punto di fusione (64°C), dall'altro, alla possibilità di migliorare - attraverso questo studio - il processo di espansione di un polimero biodegradabile che sempre di più viene utilizzato nel settore biomedico ed, in particolare, nell'applicazione come scaffold su cui far crescere tessuti organici.

1.6. STRUTTURA DEL LAVORO

Il presente lavoro è costituito, fondamentalmente, da tre parti.

La prima parte è relativa all'analisi teorica dei processi di nucleazione, crescita e stabilizzazione della struttura espansa. Lo scopo

di questo analisi è stata l'individuazione delle proprietà fisiche del polimero, dell'agente espandente e della soluzione polimero-agente espandente che influenzano il processo di espansione. A valle di questo studio preliminare, sono stati individuati i parametri di processo attraverso i quali è possibile gestire le proprietà fisiche individuate in precedenza e, quindi, le caratteristiche finali degli espansi, in termini di densità e morfologia cellulare.

Nella seconda fase è stato messo a punto un sistema per la produzione discontinua di espansi in grado di controllare e misurare i parametri di processo individuati nella parte precedente. La caratteristica peculiare di questo sistema è data dalla possibilità di controllare ogni parametro di processo in maniera indipendente rispetto agli altri, in modo da capire, poi, l'influenza di ogni singolo parametro sul processo.

Nella terza parte è stata realizzata una campagna di prove di espansione, opportunamente realizzata, per individuare le relazioni esistenti tra i parametri di processo e le caratteristiche finali degli espansi. I risultati di questa fase sperimentale sono serviti, in primo luogo, come strumento per capire l'effettiva influenza dei parametri di processo sulla densità e morfologia degli espansi e, in secondo luogo, come punto di partenza per individuare l'influenza di agenti nucleanti sul processo di espansione. In particolare, è stata condotta una campagna di prove atta ad analizzare l'influenza degli agenti nucleanti sul processo di nucleazione di bolle in seno alla soluzione polimero-agente espandente e sul processo di nucleazione di cristalliti al quale la matrice polimerica è soggetta. in fase di espansione.

CAPITOLO 2

NUCLEAZIONE E CRESCITA DELLE CELLE

2.1. INTRODUZIONE

Il processo di formazione di un espanso polimerico avviene quando, partendo da una soluzione omogenea polimero-agente espandente, si induce una instabilità termodinamica per cui il sistema viene a trovarsi in una condizione di sovrassaturazione dell'agente espandente nella matrice polimerica. Tale sovrassaturazione innesca la separazione delle due fasi il cui risultato è la nucleazione di bolle ed il loro successivo accrescimento in seno alla matrice polimerica. Nei primi istanti del processo di espansione ciascuna bolla è costituita da un numero relativamente basso di molecole di gas e viene indicata come *nucleo*. Negli istanti successivi, i nuclei dotati di una sufficiente energia si accrescono per effetto della diffusione di molecole di gas che si spostano dalla soluzione verso i nuclei, formando così le bolle. La crescita delle bolle si arresta quando si raggiunge una nuova condizione di equilibrio termodinamico. Questa breve descrizione mette in evidenza che il processo di formazione di una struttura polimerica espansa avviene, fondamentalmente, in due stadi: la formazione dei nuclei delle celle ed il loro successivo accrescimento.

Per quanto riguarda la nucleazione delle celle, essa può essere considerata un fenomeno fisico nel quale, in seno ad una fase

metastabile, si genera una nuova fase, caratterizzata da una maggiore stabilità termodinamica [1, 4]. Tale processo può essere originato, fondamentalmente, da un aggiustamento strutturale del sistema o dalla presenza di “germi di nucleazione” esterni. Nel primo caso la formazione delle bolle avviene a partire da un sistema omogeneo nel quale non sono presenti additivi insolubili ed il processo prende il nome di **nucleazione omogenea**. Nel secondo caso, invece, la presenza di una fase non solubile all'interno del sistema, – soprattutto se finemente dispersa – crea dei siti sui quali è richiesta alle bolle una minore energia per nucleare, rispetto alla nucleazione omogenea. In questo caso si parla di **nucleazione eterogenea**. Indipendentemente dall'origine del processo che porta alla formazione delle bolle in seno alla matrice polimerica, la forza spingente per questo processo è la riduzione dell'energia libera del sistema il quale, in risposta ad una situazione di instabilità termodinamica, crea una nuova fase – quella gassosa – in modo da minimizzare la propria energia.

Per quanto riguarda, invece, il fenomeno di crescita delle celle si tratta, fondamentalmente, di un fenomeno di natura diffusiva: le molecole di gas tendono a diffondere attraverso la matrice polimerica per raggiungere i nuclei formati allo step precedente con il risultato di farli accrescere. L'analisi della crescita delle bolle è un settore di studio particolarmente complesso. Si tratta, infatti, di un fenomeno dinamico la cui evoluzione temporale dipende sia da fattori termodinamici, che guidano il processo di crescita delle bolle, che da proprietà intrinseche della soluzione polimero-gas. Tra queste proprietà vi sono le proprietà di trasporto del gas all'interno della matrice polimerica, le proprietà reologiche e quelle di energia interfacciale della soluzione, oltre alle

cinetiche di cristallizzazione della matrice polimerica che intervengono nella fase finale della crescita, quando la struttura espansa appena formata tende a stabilizzarsi. Tutte queste grandezze, che prendono parte ed influenzano il fenomeno della crescita delle bolle, subiscono variazioni durante il processo di espansione dal momento che le condizioni esterne, in particolare la concentrazione di gas e la pressione alla quale il sistema è sottoposto, stanno variando rapidamente nel tempo.

Il processo di nucleazione e quello di crescita delle celle, tuttavia, non vanno considerati come due processi separati, anzi essi sono in competizione tra loro nello sfruttare la quantità di gas solubilizzata nella matrice polimerica. Fissata la quantità di gas disponibile nella soluzione, è evidente che più bolle si formano in fase di nucleazione tanto minore, prevedibilmente, sarà la loro dimensione media finale. Inoltre, i due processi in esame non avvengono in intervalli temporali nettamente distinti: i nuclei che si sono formati per primi potrebbero cominciare ad accrescersi mentre ci sono altri nuclei che si stanno ancora formando. Risulta evidente, dunque, che il processo di nucleazione e quello di crescita sono fortemente legati tra loro e si influenzano reciprocamente.

2.2. TEORIA DELLA NUCLEAZIONE OMOGENEA

Il problema della nucleazione di bolle è stato affrontato, originariamente, in relazione ad un singolo componente (solitamente un liquido). Le prime teorie che affrontano in maniera critica tale problema risalgono alla prima metà del '900, con i lavori di Volmer [5], Frenkel [6], Abrahms [7] e Skripov [8]. Negli anni successivi altri

autori hanno affrontato questo problema con lo spirito di inserire, all'interno della teoria originaria, le informazioni necessarie a descrivere nella maniera più accurata possibile il sistema in esame e le sue caratteristiche. Tra i contributi più importanti ci sono quello di Kagan [9] - che generalizzò la teoria di base per tenere in considerazione la viscosità del liquido, l'inerzia legata alla formazione dei nuclei e la velocità di evaporazione delle molecole di gas nei nuclei - e quello di Katz [10, 11, 12] - che, invece, introdusse delle correzioni alla teoria di base relative alla non idealità del gas che andava a formare i nuclei. La teoria di base ed i suoi successivi sviluppi sono noti come *teoria classica della nucleazione (CNT)*.

La teoria classica della nucleazione [4] prevede che il lavoro reversibile necessario alla formazione di un nucleo della fase gassosa, a partire dal sistema liquido in condizioni metastabili, comprenda tre contributi. Il primo contributo (ΔF_s) è legato al lavoro necessario alla creazione di una nuova superficie ed è, quindi, proporzionale alla superficie del nucleo che si sta generando. Il secondo contributo (ΔF_v) è relativo alla forza termodinamica che guida il processo, la quale tende a ridurre l'energia totale del sistema mediante la formazione di una fase alla quale corrisponde una minore energia. Questo contributo è proporzionale al volume del nucleo che si sta formando. Il terzo contributo, infine, è legato alla differenza esistente tra il potenziale chimico della fase liquida e di quella gassosa (ΔF_μ). Il bilancio tra questi contributi determina la variazione di energia totale del sistema (ΔF) associata alla formazione del nucleo.

$$\Delta F = A\gamma - V(P_g - P_l) + n(\mu_g - \mu_l) \quad (1)$$

dove A e V rappresentano, rispettivamente, la superficie ed il volume del nucleo in formazione; γ la tensione superficiale associata alla nuova superficie; P_l e P_g la pressione nella fase liquida e nella fase gas, rispettivamente; n il numero di molecole di gas presenti nel nucleo; μ_g e μ_l i potenziali chimici della fase gas e di quella liquida, rispettivamente.

Se si assume l'ipotesi semplificativa che il sistema si trovi in una condizione di equilibrio termodinamico e si assume che il nucleo in formazione abbia geometria sferica, la variazione di energia del sistema si riduce a:

$$\Delta F = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 (P_g - P_l) \quad (2)$$

L'andamento della variazione di energia libera riportata nell'espressione (2) è illustrata qualitativamente in Figura 4. Si può notare che il termine di volume tende a ridurre l'energia libera del sistema - dal momento che, nella condizione di equilibrio termodinamico imposta, il sistema costituito da due fasi separate presenta un'energia più bassa rispetto al sistema costituito dalla fase gassosa solubilizzata in quella liquida - mentre il termine di superficie tende ad incrementarla - dal momento che bisogna spendere energia per formare una nuova superficie.

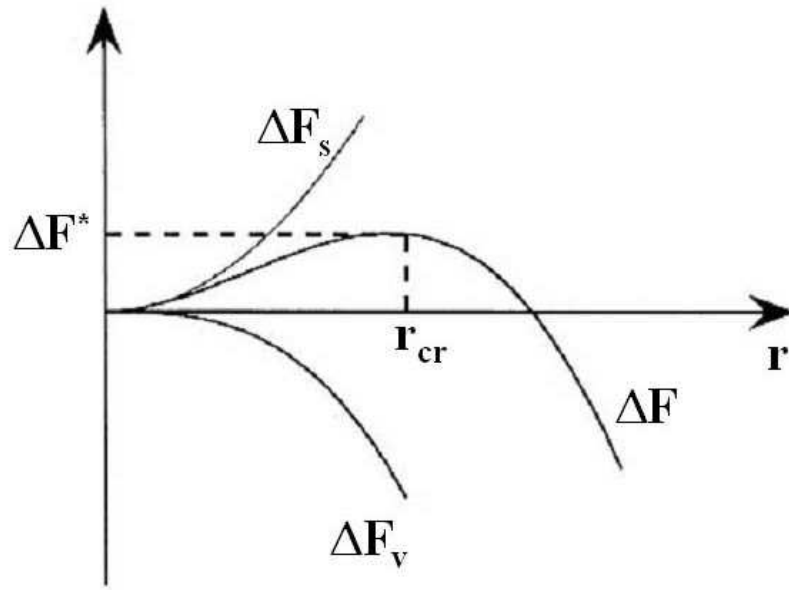


Figura 4: andamento qualitativo della variazione di energia libera associata alla formazione di un nucleo

Per via analitica si può facilmente calcolare il raggio minimo che un nucleo deve avere affinché la variazione di energia libera sia favorevole al suo accrescimento piuttosto che alla sua scomparsa [13]:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

$$8\pi\gamma - 4\pi r^2(P_g - P_l) = 0 \quad (4)$$

da cui:

$$r_{cr} = 2\gamma/(P_g - P_l) \quad (5)$$

I nuclei aventi raggio maggiore di r_{cr} cresceranno, dal momento che la loro crescita determina una riduzione di energia libera del sistema, mentre i nuclei aventi raggio minore di r_{cr} si ridissolveranno all'interno del liquido, dal momento che la loro crescita comporta un aumento della energia libera del sistema.

La soglia di energia che bisogna superare per innescare il cambiamento di fase è quella corrispondente ad r_{cr} :

$$\Delta F^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{(P_g - P_l)^2} \quad (6)$$

A partire dalla conoscenza della espressione di ΔF^* , si può esprimere la velocità di nucleazione, ossia il numero di nuclei critici che si formano per unità di tempo e di volume, secondo un'espressione tipo Arrhenius:

$$J = MB \exp\left(\frac{-\Delta F^*}{k_B T}\right) \quad (7)$$

dove M è il numero di molecole per unità di volume di fase metastabile, B è un fattore cinetico che tiene in considerazione la frequenza con cui le molecole di gas urtano sulla superficie di un nucleo in formazione, ΔF^* è la soglia di energia che bisogna superare affinché un nucleo abbia sufficiente energia per accrescersi, k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura del sistema.

Blander e Katz [4] suggerirono un'espressione per il fattore di frequenza B , arrivando alla seguente espressione per la velocità di nucleazione:

$$J = M \left(\frac{2\gamma}{\pi m} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{16}{3} \pi \frac{1}{k_B T} \frac{\gamma^3}{(P_g - P_l)^2} \right) \quad (8)$$

in cui m rappresenta la massa di una molecola di gas.

La teoria finora esposta, valida per la formazione di bolle all'interno di un sistema costituito da un unico componente, può essere generalizzata al caso della formazione di bolle all'interno di una soluzione costituita da un gas solubilizzato all'interno di una matrice polimerica. Anche in questo caso continua a valere l'espressione della velocità di nucleazione delle bolle fornita dall'equazione 8 [13] in cui la differenza di pressioni al numeratore tiene in conto la differenza

esistente tra la pressione del gas all'interno della bolla in formazione ed al suo esterno.

I primi confronti tra i risultati sperimentali e quelli previsti dalla CNT applicata a sistemi polimero-gas non mostrarono un accordo particolarmente buono [14, 15]. In realtà, non c'è da sorprendersi di questo risultato. Il primo motivo è legato al fatto che un polimero amorfo, data la sua complessa struttura, non è facilmente modellabile con un approccio di tipo omogeneo, come quello utilizzato nel caso di un liquido. In secondo luogo bisogna tener presente che, durante il processo di nucleazione, la riduzione della pressione o l'aumento della temperatura, utilizzati per indurre l'instabilità termodinamica, sono due processi che non sono nettamente separati: ad una rapida riduzione di pressione corrisponde un raffreddamento del sistema generato dall'espansione adiabatica; ad un aumento di temperatura del sistema corrisponde un aumento della pressione legato alla maggiore energia cinetica delle molecole. Questi due fenomeni, d'altra parte, influenzano fortemente anche l'attività del componente gassoso e la mobilità delle catene polimeriche.

Al fine di migliorare la capacità della CNT di prevedere la velocità di nucleazione in una soluzione polimero-gas, molti lavori nel corso degli anni hanno apportato delle modifiche. Le grandezze che maggiormente sono state oggetto di studio sono: il fattore pre-esponenziale che prevede la frequenza di collisione delle molecole di gas sulla superficie del nucleo in formazione; la tensione superficiale γ della soluzione polimero gas; la valutazione della differenza tra la pressione di gas interna al nucleo e quella esterna che guida la successiva crescita delle bolle.

Colton e Suh [16], tra i primi autori a modificare la CNT, considerarono che la presenza di gas all'interno della matrice polimerica avesse un effetto sia sulle proprietà superficiali del polimero che sulla sua energia interna. Per tenere in considerazione la variazione delle proprietà superficiali esistente tra il polimero e la soluzione dello stesso polimero con un gas, essi valutarono la tensione superficiale della soluzione polimero-gas come un valore medio tra l'energia superficiale del polimero e quella del gas:

$$\gamma = \gamma_p \omega_p + \gamma_g \omega_g \quad (9)$$

dove i pedici p e g indicano, rispettivamente, la proprietà del polimero e del gas, γ l'energia superficiale e ω la percentuale in peso di ciascuno dei due componenti della soluzione. L'effetto della variazione di energia libera del sistema, invece, fu legata all'aumento della distanza tra le catene polimeriche che, a sua volta, fu stimata a partire dalla variazione del volume libero del polimero, calcolata tenendo in considerazione i contributi dell'espansione termica del polimero, della presenza del gas e della presenza di eventuali altri additivi non solubili nel polimero. Nota la variazione del volume libero e, quindi, della distanza media tra le catene, fu possibile correggere il valore della barriera energetica da superare (ΔF^*) per la nucleazione, introducendo un fattore (ΔU):

$$\Delta F_{CS}^* = \Delta F^* - \Delta U \quad (10)$$

Successivamente Han ed Han [13], per descrivere la nucleazione osservata sperimentalmente in un sistema polistirene-toluene, apportarono alcune modifiche alla teoria classica. Una prima modifica riguarda l'introduzione del concetto di comportamento non ideale della soluzione polimero-gas, che influenza l'energia libera del sistema e

quindi la soglia energetica da superare per la nucleazione (ΔF^*). Una seconda modifica, invece, riguarda le condizioni termodinamiche iniziali in cui avviene la nucleazione: si tratta di una condizione di sovrassaturazione del gas nella matrice polimerica e non di una condizione di equilibrio termodinamico, come supposto dalla teoria classica. Anche questa seconda modifica ha un effetto su ΔF^* .

Dunque, essi proposero una nuova espressione per la soglia di energia da superare per la nucleazione (ΔF_{HH}^*):

$$\Delta F_{HH}^* = \Delta F^* - \Delta F_t - \Delta F_s \quad (11)$$

Il termine ΔF_t tiene in considerazione la non idealità della soluzione polimerica e, sfruttando la teoria di Flory-Huggins, assume la seguente espressione:

$$\Delta F_t = nk_B T [\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (12)$$

in cui n è il numero di molecole di gas contenute in un nucleo in formazione, ϕ_1 e ϕ_2 sono le frazioni volumetriche del gas e del polimero, rispettivamente, e χ è il parametro di interazione tra i due componenti.

ΔF_s tiene in considerazione, invece, la condizione di sovrassaturazione che si ha durante la formazione dei nuclei ed ha la seguente espressione:

$$\Delta F_s = nk_B T \ln\{S(t)\} \quad (13)$$

dove $S(t)$ è una funzione che permette di valutare il grado di sovrassaturazione.

Goel e Beckman [17], partendo dalle considerazioni di Colton e Suh sulle proprietà superficiali di una soluzione polimero-gas, rispetto

al polimero puro, proposero la seguente espressione per la valutazione della energia interfacciale di una miscela polimero-gas:

$$\gamma_{mix}^{1/4} = \bar{\rho}_{mix} \sum_{i=1}^2 \frac{x_i \gamma_i^{1/4}}{\bar{\rho}_i} \quad (14)$$

dove x_i , γ_i e ρ_i rappresentano, rispettivamente, le frazioni molari, le tensioni superficiali e le densità molari dei vari componenti del sistema. Essi, inoltre, proposero una nuova espressione per la valutazione del fattore di frequenza (B , nella equazione (7)), tenendo in considerazione che, statisticamente, una percentuale dei nuclei formati si ridissolvono piuttosto che crescere e che la velocità con la quale le molecole di gas presenti nella soluzione vanno a collidere contro il nucleo dipende dalla sua dimensione. Queste due considerazioni portano alla seguente espressione:

$$B = Z\beta^* \quad (15)$$

in cui Z , il fattore di Zeldovich, considera i nuclei che si ridissolvono mentre β^* permette di valutare la velocità con cui le molecole di gas collidono sulla superficie del nucleo in formazione, come suggerito da Farkas [18].

Un ulteriore contributo alla variazione delle proprietà interfacciali di un sistema polimero-gas, rispetto al polimero puro, è stato fornito da Lee e Flumerfelt [19]. Essi, utilizzando una complessa trattazione matematica, espressero la tensione superficiale e il lavoro di formazione di un nucleo in funzione della costante di Hamaker, delle distanze tra unità ripetitive e/o molecole, delle frazioni molari dei componenti della miscela e del raggio critico. Essi, applicando la loro trattazione ad un sistema LDPE-N₂, giunsero alla conclusione che i fattori che influenzano maggiormente la tensione superficiale della

soluzione polimero-gas e , quindi, della velocità di nucleazione, sono la presenza del gas nella soluzione, la temperatura e la pressione alle quali il sistema viene sottoposto durante la fase della nucleazione.

Recentemente Park [20] ha proposto di valutare la pressione del gas all'interno del cluster utilizzando un'equazione di stato (come la Sanchez-Lacombe, la Simha-Somcynsky o la SAFT) piuttosto che considerarla, in maniera approssimata, uguale alla pressione di saturazione del sistema. La valutazione del rapporto $W_{\text{mod}}/W_{\text{cnt}}$, in cui il termine al numeratore indica la barriera energetica da superare per la nucleazione nel caso in cui la pressione nel nucleo viene valutata utilizzando l'equazione di stato Sanchez-Lacombe mentre il termine al denominatore viene valutato come proposto dalla teoria classica della nucleazione, indica che la semplificazione di considerare la pressione interna del nucleo uguale alla pressione di saturazione del sistema sovrastima sia la velocità di nucleazione che la densità finale delle celle. Lo stesso autore è intervenuto anche sul calcolo della tensione superficiale considerando che la tensione superficiale misurata in maniera macroscopica, prassi comunemente utilizzata, potrebbe essere sostituita da una sua valutazione termodinamica basata sul concetto che la nucleazione avviene tra la zona binodale e spinodale del diagramma di equilibrio. Il confronto tra i due modi di valutare la tensione superficiale mostra che il metodo macroscopico sottostima, soprattutto per elevate concentrazioni di gas, la barriera energetica da superare per la nucleazione.

2.3. TEORIA DELLA NUCLEAZIONE ETEROGENEA

Nell'introduzione di questo capitolo sono stati definiti due tipi di nucleazione, quella omogenea e quella eterogenea. La prima delle due è stata trattata nei paragrafi precedenti; la seconda sarà affrontata nel presente paragrafo.

L'occorrenza della nucleazione eterogenea presuppone la presenza di superfici solide all'interno della soluzione polimero-gas, sulle quali l'energia richiesta per la formazione di un nucleo potrebbe risultare più bassa rispetto a quella richiesta all'interno della soluzione [21 - 25]. In Figura 5 si riporta uno schema illustrativo della nucleazione di una bolla su una superficie solida.

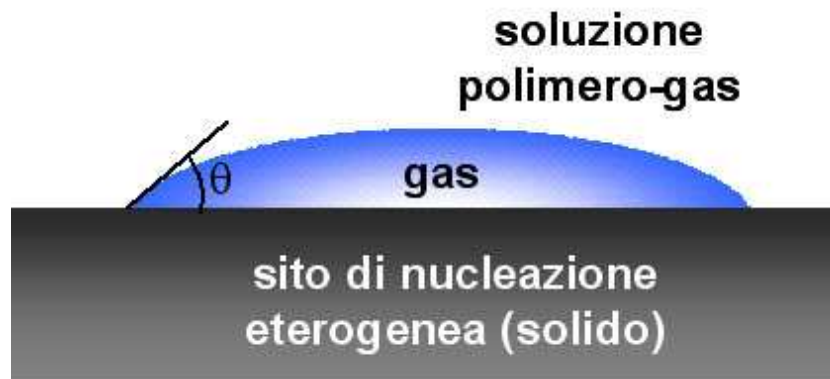


Figura 5: nucleazione di una bolla su una superficie solida

Al fine di ottenere la velocità di nucleazione eterogenea, si possono ripercorrere gli stessi passaggi già visti nel paragrafo 2.2 a proposito della nucleazione omogenea.

La formazione di un nucleo di bolla su una superficie solida sarà accompagnata da una variazione della energia libera del sistema (ΔF_{et}) [21, 22]:

$$\Delta F_{et} = A_{sg} \gamma_{sg} + A_{sl} \gamma_{sl} + A_{lg} \gamma_{lg} + V_g (P_l - P_g) \quad (16)$$

in cui A_{sg} , A_{sl} e A_{lg} sono le interfacce solido-gas, solido-liquido e liquido-gas rispettivamente mentre γ_{sg} , γ_{sl} e γ_{lg} sono le relative tensioni superficiali tra i tre componenti.

Dalla equazione (16), con semplici sostituzioni che tengono in conto la geometria del sistema, si può giungere alla seguente espressione per ΔF_{et} :

$$\Delta F_{et} = \left(4\pi r^2 \gamma_{lg} - \frac{4}{3} \pi r^3 (P_l - P_g) \right) S(\theta) \quad (17)$$

dove $S(\theta)$, funzione dell'angolo di bagnabilità θ , può essere ricavato da semplici considerazioni sulla geometria del sistema:

$$S(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad (18)$$

Minimizzando l'energia libera ΔF_{et} rispetto al raggio del nucleo in formazione, si ottiene il raggio minimo che un nucleo in formazione su una particella solida deve avere affinché la variazione di energia libera sia favorevole al suo accrescimento piuttosto che alla sua scomparsa:

$$r_{cr} = 2\gamma_{lg} / (P_g - P_l) \quad (19)$$

Nel caso di nucleazione eterogenea, la soglia di energia che bisogna superare per innescare la nucleazione (ΔF_{et}^*) è quella corrispondente ad r_{cr} :

$$\Delta F_{et}^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma_{lg}^3}{(P_g - P_l)^2} S(\theta) \quad (20)$$

Confrontando l'espressione dell'energia libera critica per la nucleazione eterogenea (equazione 20) con quella relativa alla nucleazione omogenea (equazione 6), si ottiene la seguente relazione tra le due grandezze:

$$\Delta F_{et}^* = \Delta F^* * S(\theta) \quad (21)$$

Dal momento che la funzione $S(\theta)$ può assumere valori uguali o inferiori ad 1, si deduce che la barriera energetica da superare per la nucleazione eterogenea è minore o, al più, uguale a quella da superare nel caso di nucleazione omogenea.

A partire dall'espressione di ΔF_{et}^* si può valutare, come già fatto nel caso della nucleazione omogenea, la velocità di nucleazione eterogenea (J_{et}):

$$J_{et} = M_{et} B_{et} \exp\left(\frac{-\Delta F_{et}^*}{k_B T}\right) \quad (22)$$

dove M_{et} è il numero di siti di nucleazione eterogenea per unità di volume, B_{et} tiene in considerazione la frequenza con cui le molecole di gas urtano sulla superficie di un nucleo eterogeneo in formazione.

2.4. TEORIA DELLA CRESCITA

I primi studi teorici relativi all'analisi della crescita di bolle in sistemi liquidi risalgono alla metà del '900. Tutti i modelli sviluppati sono, comunque, riconducibili a due grandi gruppi: il modello di crescita di una bolla singola all'interno di un fluido infinito [26 - 32] ed il modello a celle [33 - 42]. Il primo modello considera l'accrescimento di una bolla, senza che questa interagisca con le altre bolle che eventualmente sono presenti o si stanno accrescendo nelle sue vicinanze; il secondo modello, in maniera più realistica, tiene conto delle interazioni tra bolle considerando che ogni bolla è circondata da un volume finito di soluzione polimero-gas ed il gas disponibile per il suo accrescimento può provenire solo da quella porzione di volume.

2.4.1. CRESCITA DI BOLLA SINGOLA IN FLUIDO INFINITO

I primi sviluppi di questo modello risalgono al 1917 e sono dovuti a Lord Rayleigh [26]. Lo scopo di tale modello era quello di prevedere la crescita di una singola bolla immersa in un fluido che poteva essere considerato “infinito”. Questa considerazione portava, come conseguenza, una disponibilità infinita di gas che, teoricamente, avrebbe permesso alla bolla in esame di accrescersi indefinitamente [30 - 32]. Infatti, secondo quanto riportato nei paragrafi precedenti relativamente alla stabilità termodinamica di una bolla, l’energia del sistema - una volta che la bolla abbia superato una dimensione critica - tende a ridursi all’aumentare della dimensione e questa condizione, unita alla illimitata disponibilità di gas prevista dal modello, permetterebbe l’accrescimento della bolla fino a dimensioni infinite. Risulta subito evidente che le ipotesi su cui si basa questo modello sono alquanto lontane dalla realtà e, sebbene numerosi studiosi fino agli inizi degli anni ’80, ne abbiano apportato modifiche, esso non ha mai avuto un grosso riscontro applicativo. Con molta probabilità le carenze sono da ricercarsi nelle assunzioni di base sulle quali esso si sviluppa. Nel processo di crescita reale, infatti, si può immaginare la presenza di un numero elevatissimo di nuclei ($>10^6$ nuclei/cm³) che tendono ad accrescersi. Data l’elevata densità, le bolle in espansione interagiranno tra loro. La prima fonte di interazione tra bolle è legata alla competizione per assicurarsi il gas necessario alla crescita: la quantità di gas a disposizione è finita mentre, dal punto di vista puramente termodinamico, la bolla tenderebbe ad accrescersi all’infinito perché questo riduce la sua energia libera. Un secondo tipo di interazione che non bisogna sottovalutare è quella meccanica: man mano che le bolle si accrescono non è difficile immaginare che tra

alcune di esse vi saranno dei punti di contatto; alcune di esse potrebbero essere schiacciate o, addirittura, inglobate da altre caratterizzate da una dimensione maggiore o da una crescita più rapida. Le assunzioni fatte da questo modello possono eventualmente verificarsi ed essere valide soltanto negli istanti iniziali della crescita, quando le bolle sono ancora molto lontane tra loro. Un'altra deficienza presentata da questa teoria è la mancanza di una condizione che arresti la crescita delle bolle: nella realtà esistono condizioni per cui, in un certo istante e sotto certe condizioni, la crescita si blocca mentre applicando questo modello, la disponibilità infinita di gas porta all'assurdo risultato che le bolle possano crescere all'infinito.

2.4.2. MODELLO DI CRESCITA A CELLE

L'esigenza di modellare il processo di crescita delle bolle partendo da ipotesi più vicine al fenomeno reale ha portato, agli inizi degli anni '80, allo sviluppo del modello a celle [33 - 42].

Questo modello, al fine di tenere in considerazione le interazioni tra bolle, assume che intorno ad una bolla che si sta accrescendo vi siano altre bolle. Bisogna considerare, dunque, che la bolla in esame ha a disposizione una quantità di gas finita per accrescersi, dovendo contendersi, con le altre bolle che la circondano, il gas presente nella matrice polimerica. La modellazione di tale fenomeno viene fatta considerando l'esistenza di un volume concentrico alla bolla e contenente una certa massa di gas (*volume di influenza*). Il gas disponibile per la crescita della singola cella non è infinito, come nel caso del modello precedente, ma è quello contenuto nel volume di influenza che, attraverso un fenomeno di diffusione a corto raggio, si

muove dal volume di influenza verso la bolla in accrescimento [35]. Questa ipotesi porta come conseguenza il fatto che intorno ad una bolla che si sta accrescendo c'è una minore concentrazione di gas rispetto a quella necessaria per permettere la nucleazione di altre bolle. Il volume libero diventa, quindi, un volume non accessibile per la nucleazione di altre bolle.

A questa prima fondamentale differenza tra il modello di crescita a celle e quello della crescita di una bolla in un fluido infinito, se ne aggiunge un'altra: il diverso comportamento reologico del materiale intorno alla bolla [33, 34]. Infatti, nel modello a celle la bolla cresce a discapito del volume di influenza e, se consideriamo la crescita contemporanea di bolle vicine, non è difficile immaginare che la distanza media tra le bolle si riduce con il progredire della crescita e, di conseguenza, si riduce la quantità di polimero che circonda ogni bolla. Nel modello di crescita di una bolla in un fluido infinito, invece, esiste sempre intorno alla bolla una quantità infinita di fluido. Questa differenza reologica, che diventa tanto più importante quanto più ci avviciniamo alle fasi finali della crescita delle celle, ha come conseguenza una velocità di crescita maggiore nel modello a celle rispetto al modello di crescita in un fluido infinito.

Uno dei primi sviluppi del modello a celle fu proposto da Arefmanesh ed Advani [35]. La complessità legata alla risoluzione matematica delle equazioni costitutive di questo modello induce una serie di semplificazioni:

1. la bolla è caratterizzata da simmetria sferica
2. il gas all'interno della bolla ha un comportamento ideale

3. la pressione di gas nella bolla è legata alla concentrazione di gas sulla superficie della bolla
4. le proprietà del materiale sono indipendenti dalla concentrazione del gas
5. gli effetti legati alla forza gravitazionale sono trascurabili
6. la massa del gas presente nella soluzione è trascurabile rispetto a quella del liquido
7. gli effetti termici come il calore latente della soluzione sono trascurabili ed il processo di crescita può essere considerato isoterma

In questo modello le equazioni di bilancio di massa e di quantità di moto sono date da:

$$V_r = \frac{\dot{R}R^2}{r^2} \quad (23)$$

$$P_g - \frac{2\sigma}{R} - P_f + 2 \int_R^s \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{r} dr = 0 \quad (24)$$

in cui V_r rappresenta la velocità radiale del fluido, R la velocità di crescita radiale della bolla, P_g e P_f sono la pressione di gas all'interno della bolla e all'esterno, σ è la tensione superficiale e τ_{rr} e $\tau_{\theta\theta}$ sono gli sforzi nelle direzioni r e θ .

La risoluzione della equazione (24) può essere ottenuta mediante la conoscenza dell'equazione costitutiva del fluido, che permette di legare gli sforzi al tensore delle deformazioni. Gli autori della teoria utilizzano, a tale proposito, il modello di Maxwell che fornisce le seguenti equazioni differenziali parziali per gli sforzi nelle direzioni r e θ , rispettivamente:

$$\tau_{rr} + \lambda \left[\frac{\partial \tau_{rr}}{\partial t} + \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} + \frac{4R^2 \dot{R}}{r^3} \tau_{rr} \right] = -4\eta \frac{R^2 \dot{R}}{r^3} \quad (25)$$

$$\tau_{\theta\theta} + \lambda \left[\frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial t} + \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial r} + \frac{4R^2 \dot{R}}{r^3} \tau_{\theta\theta} \right] = -2\eta \frac{R^2 \dot{R}}{r^3} \quad (26)$$

Per chiudere il problema dal punto di vista matematico, bisogna aggiungere, alle equazioni (25) e (26), il bilancio di massa sulla bolla:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V_r \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (27)$$

Gli autori di questo modello valutarono l'influenza della concentrazione iniziale di gas in soluzione e di eventuali stati tensionali preesistenti nel fluido sul processo di crescita delle bolle [35]. I risultati furono poi comparati con le dinamiche di crescita ottenute considerando un fluido a comportamento newtoniano. Per quanto riguarda la presenza di sforzi iniziali nel fluido essi trovarono, innanzitutto, che la presenza di stati tensionali iniziali nel fluido viscoelastico influenza notevolmente le dinamiche di crescita delle bolle. In particolare, se si considera l'assenza di tensioni iniziali, la velocità di crescita delle bolle nel fluido viscoelastico è maggiore rispetto alla crescita in un fluido newtoniano. Questo comportamento è legato al fatto che nel fluido viscoelastico l'intensità delle forze che si oppongono alla crescita delle bolle è più bassa rispetto al caso di fluido newtoniano. Questa differenza nella velocità di crescita si accentua man mano che la concentrazione iniziale di gas si riduce. Però, il fatto che la configurazione finale delle bolle è la stessa in entrambi i casi suggerisce che l'elasticità del fluido ha un effetto significativo solo nelle fasi iniziali del processo di crescita.

Gli ultimi sviluppi della teoria della crescita delle celle prendono in esame contemporaneamente il processo di nucleazione e crescita [39 - 42]. Partendo dal concetto di volume di influenza, queste teorie

descrivono la crescita di più bolle in una soluzione viscoelastica mediante una integrazione, nel dominio del tempo, delle soluzioni relative alle singole bolle. Le equazioni differenziali su cui si basa il modello sono:

$$\frac{d}{dt}(\rho_G R^3) = 3\rho D R^2 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (28)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V_r \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (29)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta} + \tau_{\phi\phi}}{r} \quad (30)$$

che rappresentano, rispettivamente, il bilancio di massa nella bolla, il bilancio di massa nel fuso e l'equazione di bilancio delle tensioni nel fuso. In queste equazioni ρ e ρ_g rappresentano la densità del gas all'interno della bolla e quella del fuso polimerico; c rappresenta la concentrazione di gas; r è la coordinata radiale; R il raggio della bolla in espansione; v_r la velocità del fluido nella direzione radiale; P è la pressione del gas nel fuso; gli elementi contrassegnati con τ rappresentano infine gli sforzi normali. Questo modello calcola, in ogni istante, le nuove bolle nucleate, la crescita delle bolle nucleate in precedenza, la quantità di gas ancora disponibile e ed il volume in cui può ancora avvenire la nucleazione. Tenendo in considerazione tutti questi elementi, questa teoria permette di valutare la distribuzione dimensionale delle celle e la morfologia finale della microstruttura.

CAPITOLO 3

ANALISI DEL PROCESSO DI ESPANSIONE E PROGETTAZIONE DEL SISTEMA PER LA REALIZZAZIONE DEGLI ESPANSI

3.1. INTRODUZIONE

Il processo di espansione è concettualmente costituito dagli step di:

- nucleazione delle bolle;
- crescita delle bolle;
- stabilizzazione della struttura cellulare.

Ognuno di questi step è influenzato dalle proprietà del polimero che si sottopone al processo di espansione, da quelle del gas (o del liquido) che si utilizza come agente espandente e dalle proprietà della soluzione polimero-agente espandente.

Lo scopo di questo capitolo è, in prima battuta, quello di analizzare singolarmente gli step che portano alla formazione dell'espanso in modo da capire quali sono le proprietà e le grandezze termodinamiche del sistema in espansione che influenzano questo processo. Una volta individuate queste grandezze, si passerà ad analizzare quali sono i parametri di processo che influenzano le grandezze precedentemente individuate. Questi parametri di processo diventeranno oggetto di studio nei capitoli successivi per capire quali

sono le relazioni tra le proprietà finali degli espansi ed i parametri di processo. Questa analisi fornirà uno strumento utile per ottenere, fissate la matrice polimerica e l'agente espandente, espansi con caratteristiche morfologiche e di densità predeterminate.

3.2. ANALISI DEL PROCESSO DI ESPANSIONE DI UN POLIMERO

Se si tiene in considerazione quanto detto nei paragrafi precedenti relativi alla nucleazione delle bolle ed alla loro crescita, si può analizzare il processo di espansione in modo da individuare quali sono i parametri termodinamici di interesse che permettono di gestire tale processo.

Per quanto riguarda il primo step, quello della nucleazione delle bolle in seno alla soluzione polimero-agente espandente, risulta evidente che i fattori che influenzano il fenomeno della nucleazione sono (Equazione 8) [4]:

- l'entità della instabilità termodinamica
- la tensione superficiale della soluzione polimero-agente espandente, ossia l'energia necessaria a formare una nuova superficie in seno alla soluzione.

In realtà, alcune evidenze sperimentali hanno mostrato che anche la velocità con cui si induce l'instabilità termodinamica influenza in maniera significativa la velocità di nucleazione [43 - 46]. Quindi ai due fattori sopra elencati va aggiunto come ulteriore fattore di influenza dello step di nucleazione:

- la velocità con cui si induce l'instabilità termodinamica

Una volta nucleate, le bolle si accresceranno se avranno una dimensione per ridurre, con il loro accrescimento, l'energia libera del sistema. La fase di crescita, come riportato al capitolo precedente, consiste in un fenomeno diffusivo che porta le molecole di gas a spostarsi attraverso la matrice polimerica per raggiungere i nuclei precedentemente formati ed accrescerli. Se si prende nuovamente in considerazione quanto visto in precedenza, si possono mettere in evidenza i fattori che influenzano questo step:

- diffusività del gas nella matrice polimerica, che influenza la velocità di crescita
- concentrazione iniziale di gas
- differenza di pressione tra l'esterno e l'interno della generica bolla in crescita
- viscosità della soluzione, che influenza la capacità della soluzione di fluire sottoposta agli sforzi imposti dalla crescita
- proprietà viscoelastiche della soluzione, che influenzano la capacità della matrice di opporsi agli sforzi elongazionali imposti dalla deformazione delle pareti delle bolle

Durante il processo di crescita delle bolle, ovviamente, le proprietà caratteristiche della soluzione polimero-agente espandente subiranno delle variazioni legate al processo di separazione delle due fasi. Queste variazioni, insieme al processo di cristallizzazione della matrice polimerica, porterà all'arresto della crescita ed alla stabilizzazione della struttura cellulare appena formata.

Alla fine del processo di crescita delle bolle dovrà avvenire la stabilizzazione della struttura cellulare appena formata. Questa fase

sarà influenzata dal processo di cristallizzazione della matrice polimerica [47 - 50] che, a sua volta, sarà influenzata da [51 - 55]:

- sottoraffreddamento a cui il sistema in espansione viene sottoposto
- variazione della concentrazione di gas nel tempo all'interno della matrice polimerica
- effetti legati al flusso elongazionale a cui le macromolecole sono sottoposte durante il processo di crescita delle bolle

3.3. PARAMETRI DEL PROCESSO DI ESPANSIONE

Una volta individuati i fattori termodinamici che influenzano i vari step del processo di espansione di una matrice termoplastica, è possibile analizzare quali sono i parametri di processo attraverso i quali è possibile gestire, nella sua globalità, questo processo.

L'analisi fatta a proposito dei processi di nucleazione e crescita e le considerazioni fatte al paragrafo precedente ci permettono di dire che uno dei tre parametri di processo da tenere in considerazione è la quantità di gas (ω_{sat}) che viene solubilizzato all'interno della matrice polimerica. Questa osservazione è supportata anche da diversi lavori presenti in letteratura relativi all'espansione di matrici polimeriche [45, 56 - 60]. Questo parametro fissa la concentrazione di gas presente nel polimero prima che il processo di espansione prenda luogo ed influenza sia il processo di nucleazione stesso che quello di crescita. Infatti, esso influenza l'entità dell'instabilità termodinamica indotta, le proprietà di trasporto, reologiche, quelle interfacciali e quelle termiche della soluzione polimero gas.

Un altro parametro che influenza il processo di espansione è la temperatura (T_{foam}) alla quale questo processo viene effettuato [45, 46,

52, 58, 59, 61 - 63]. Anche questo parametro ha, chiaramente, effetto in tutte le fasi del processo di espansione dal momento che influenza la barriera energetica da superare per innescare la nucleazione delle bolle, le proprietà di trasporto, reologiche ed interfacciali della soluzione, ed il sottoraffreddamento responsabile della stabilizzazione della struttura espansa.

Alcuni studi sperimentali hanno mostrato che la velocità con cui la soluzione polimero-agente espandente viene sottoposta all'instabilità termodinamica ($\Delta\dot{P}$) influenza notevolmente il processo di nucleazione delle bolle. In effetti, anche se nella teoria classica della nucleazione questo parametro non viene preso in considerazione, esso può far variare anche di alcuni ordini di grandezza la densità finale di celle presenti in un espanso. In particolare, è stato mostrato che all'aumentare della velocità con cui l'instabilità termodinamica viene imposta, aumenta la densità di celle dell'espanso [43 – 46, 57, 60].

Le investigazioni sperimentali condotte nel presente lavoro hanno permesso di individuare un ulteriore parametro che influenza in maniera significativa il processo di espansione. Prima di introdurre questo parametro bisogna, però, accennare brevemente alla metodologia di prova utilizzata per l'espansione. Il sistema polimero gas viene tenuto in certe condizioni di temperatura e pressione del gas per permettere la completa solubilizzazione del gas nella matrice polimerica. Questa fase, di solito, viene condotta ad una temperatura relativamente alta per incrementare le cinetiche diffusive e ridurre, quindi, il tempo necessario alla solubilizzazione completa. Quando il gas ha formato una soluzione omogenea con il polimero, si passa ad una fase di raffreddamento del sistema. Questa fase è necessaria per

permettere l'espansione. Infatti se la temperatura della soluzione è troppo elevata le pareti delle bolle appena formate potrebbero avere una scarsa resistenza agli sforzi elongazionali indotti dalla crescita e provocare il collasso della struttura. Si pone, dunque, il problema di raffreddare la soluzione omogenea polimero-gas prima di far avvenire l'espansione. La curva di raffreddamento risulta essere un parametro critico per l'intero processo di espansione.

3.4. PROGETTAZIONE DEL SISTEMA PER LA REALIZZAZIONE DEGLI ESPANSI

L'analisi fatta nei paragrafi precedenti ci ha permesso di individuare i fattori termodinamici che influenzano il processo di espansione nelle sue varie fasi. A partire da queste considerazioni abbiamo, poi, individuato le variabili di processo (ω_{sat} , T_{foam} , $\Delta\dot{P}$) che hanno un ruolo importante nella determinazione delle caratteristiche degli espansi.

Per poter valutare l'influenza delle variabili di processo sulle caratteristiche degli espansi è stato necessario progettare e realizzare un sistema di espansione che permettesse la gestione ed il controllo delle singole variabili, in maniera indipendente l'una dall'altra. A tal fine si è scelto di utilizzare un processo discontinuo. Alla base di questa scelta vi sono, fondamentalmente, due ragioni: il processo discontinuo permette di effettuare le prove di espansione in maniera più rapida rispetto ad un processo continuo, superando i problemi di start up e richiedendo un minor dispendio di materiali; il processo discontinuo permette di avere una maggiore sensibilità nella gestione e nel controllo dei parametri di processo di interesse. Il sistema realizzato per

individuare le relazioni esistenti tra variabili di processo e caratteristiche degli espansi è raffigurato schematicamente in Figura 6. Esso è costituito da un cilindro di acciaio (#10) del volume di 300ml. A questo cilindro sono stati aggiunti una serie di elementi che hanno permesso di gestire e controllare le singole variabili del processo, come sarà illustrato nel seguito di questo paragrafo.

La quantità di gas solubilizzata nella matrice polimerica (ω_{sat}) viene stabilita imponendo al sistema una determinata temperatura e pressione dell'agente espandente. Infatti, da dati relativi alla solubilità di un gas all'interno di una certa matrice polimerica, è possibile risalire alla quantità di gas che è possibile solubilizzare all'interno del polimero per fissate condizioni di temperatura e pressione. Fissando, dunque, questi due parametri è possibile fissare in maniera univoca la variabile ω_{sat} . In particolare la pressione del gas, introdotto nel cilindro attraverso la valvola #1, viene misurata da un sensore di pressione (#3) che è posizionato in maniera tale da leggere esattamente la pressione del gas a cui la matrice polimerica è sottoposta. La gestione ed il controllo della temperatura, invece, sono affidati ad un sistema costituito da: una sonda di temperatura (#4) la cui parte sensibile si trova all'interno del cilindro, posizionata proprio a ridosso dei campioni polimerici in cui si sta facendo avvenire la solubilizzazione del gas; un controllore di temperatura in grado di leggere la temperatura attraverso la sonda (#4) e gestire una coppia di resistenze elettriche (#11) che permettono di portare i campioni alla temperatura desiderata e di mantenerla nel tempo. Qualora, alla temperatura di saturazione, la pressione del gas risultasse superiore o inferiore al valore desiderato, è possibile utilizzare le valvole #2 ed #1,

rispettivamente, per riportarla al valore desiderato. La precisione con cui si controlla la temperatura e la pressione è legata alla possibilità di misurare questi due parametri nelle immediate vicinanze dei campioni che sono sottoposti al processo di espansione. Ciò garantisce la precisione con cui si misura ω_{sat} .

La temperatura di espansione (T_{foam}) viene raggiunta, a partire dalla temperatura a cui si è fatta avvenire la solubilizzazione, mediante un raffreddamento controllato. Il cilindro (#10), infatti, è inserito all'interno di una camicia nella quale viene fatto circolare fluido a temperatura controllata (#12). Il fluido è gestito da un bagno termostatico. Durante questo raffreddamento il sensore di temperatura (#4) è collegato al bagno termico. In questo modo il bagno segue un profilo di raffreddamento preimpostato. Dal momento che la sonda di temperatura si trova molto vicina ai campioni polimerici che si vogliono espandere, possiamo affermare con buona approssimazione che il profilo di raffreddamento impostato è proprio quello al quale i campioni vengono sottoposti.

La velocità con cui si depressurizza il sistema ΔP viene regolata attraverso un sistema di attuazione pneumatica che apre una valvola con velocità controllata. Questo sistema è costituito da una valvola ad attuazione pneumatica (#7) che riceve un impulso elettrico (#9) nell'istante in cui si desidera far avvenire l'espansione e viene attuata pneumaticamente attraverso il condotto #8. Nel momento in cui la valvola #7 viene attuata, essa provvede ad aprire con velocità controllata una valvola pneumatica (#6) che permette al gas presente nel cilindro di fuoriuscire innescando, così, l'espansione del polimero. La caratteristica peculiare di questo sistema è quella di disaccoppiare la

pressione alla quale il gas si trova nel cilindro dalla velocità con la quale si ha la caduta di pressione. Infatti a valle della valvola #6 esiste un attacco che permette di montare capillari di sezione e lunghezza variabile. La possibilità di utilizzare diversi capillari permette, a parità di pressione interna, di avere diverse velocità di cadute di pressione oppure, a parità di velocità di caduta di pressione, di avere diverse pressioni iniziali del gas nel cilindro. Il sistema di controllo della pressione è collegato, inoltre, ad una scheda di acquisizione del segnale che permette di registrare la pressione nel tempo.

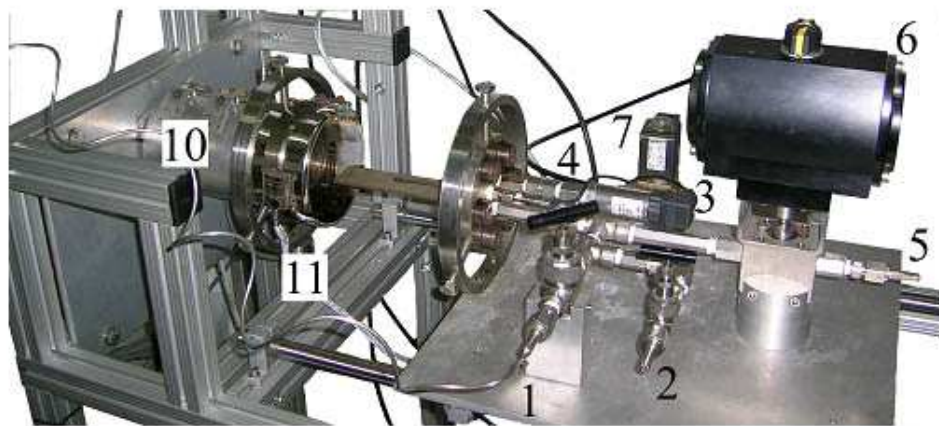
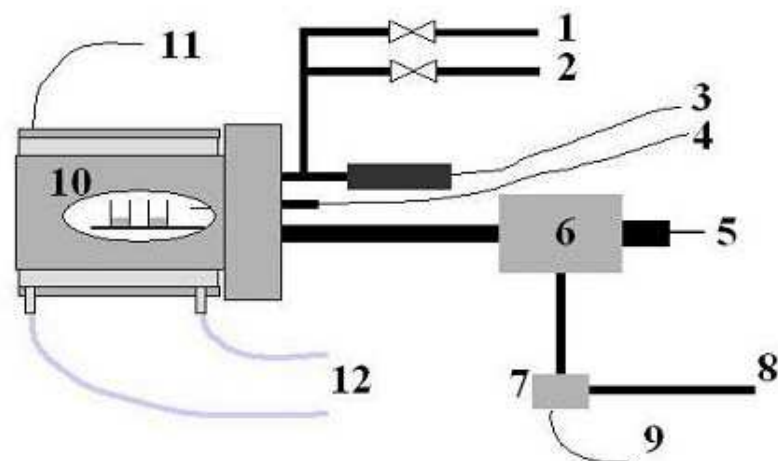


Figura 6: schema del sistema utilizzato per lo studio delle relazioni esistenti tra parametri di processo e caratteristiche degli espansi

Il sistema di espansione discontinuo così progettato ha molti punti in comune con una delle tecnologie che vengono utilizzate più di frequente nella produzione continua di espansi, il processo di estrusione. Questo sistema, infatti, permette di far avvenire nel tempo la stessa sequenza di operazioni che in un impianto di estrusione per la produzione di espansi avviene nello spazio. Infatti lungo la vite di un impianto di estrusione per espansione avviene prima la fusione del polimero, seguita dalla solubilizzazione del gas al suo interno, infine avviene la caduta di pressione, attraverso il passaggio della soluzione nell'ugello, che innesca la nucleazione e la crescita. Per queste ragioni il sistema per la produzione di espansi riportato in Figura 6 permette di ottenere informazioni che possono essere facilmente applicate al caso della produzione continua.

CAPITOLO 4

STUDIO DELLE RELAZIONI ESISTENTI TRA LE VARIABILI DI PROCESSO E LE CARATTERISTICHE DEGLI ESPANSI

4.1.INTRODUZIONE

L'analisi descritta nei capitoli precedenti, relativa all'individuazione delle variabili di processo che influenzano le caratteristiche finali degli espansi polimerici, in termini di densità e di caratteristiche morfologiche, è la base su cui sono state pianificate le prove sperimentali che saranno illustrate nel presente capitolo. Partendo dalla considerazione che esistono tre variabili di processo indipendenti che influenzano l'espansione di un polimero, è stata quindi pianificata una campagna di prove di espansione, in modo da ottenere tutte le informazioni necessarie eseguendo il minimo numero possibile di test sperimentali. Tutte le prove sono state condotte seguendo precise procedure di prova. L'utilizzo delle procedure si è reso indispensabile per ottenere la effettiva dipendenza delle caratteristiche degli espansi dalle variabili di processo di interesse, evitando così l'influenza di fenomeni non controllabili. Infine i risultati ottenuti, in termini di densità e di caratteristiche morfologiche, sono state legate alle variabili di processo, utilizzando sia una rappresentazione grafica che una rappresentazione analitica.

4.2. MATERIALI UTILIZZATI

Al fine di individuare le relazioni esistenti tra le variabili di processo e le caratteristiche finali degli espansi si è scelto di utilizzare il poli(ϵ -caprolattone), più comunemente noto come PCL, come matrice polimerica da sottoporre al processo di espansione. In particolare si è utilizzato il PCL prodotto dalla Solvay, denominato CAPA 6800. La scelta del PCL è stata fatta non tanto per indagare il comportamento di questo polimero in particolare, quanto per avere un sistema modello facilmente processabile dal quale ricevere informazioni generalizzabili anche ad altri sistemi. La scelta del PCL è scaturita anche dal fatto di avere delle informazioni pregresse relative al processo di espansione di questo polimero [64, 65]. Inoltre questo polimero ha conosciuto negli ultimi anni un largo utilizzo, soprattutto nel settore biomedicale. La possibilità, dunque, di migliorare le condizioni di processo necessarie per ottenere strutture espanse basate su tale matrice ha un notevole potenziale applicativo: basta pensare, ad esempio, agli scaffold per la ricostruzione di strutture organiche. Dunque, il PCL si è prestato bene per il nostro scopo di voler ottenere delle informazioni che possano essere generali relative al processo di espansione.

Per quanto riguarda invece l'agente espandente, in questa fase del lavoro si è scelto di utilizzare azoto. Con questo gas sono state verificate le dipendenze tra le caratteristiche degli espansi e le variabili di processo.

4.3. PROCEDURE DI PROVA

Al fine di individuare le relazioni esistenti tra le variabili di processo e le caratteristiche degli espansi (densità e morfologia) è stato necessario stabilire delle procedure che permettessero di eseguire tutti i vari stadi, dalla preparazione dei campioni da espandere fino alla loro caratterizzazione, in maniera standard.

4.3.1. Preprazione dei campioni da sottoporre al processo di espansione

I provini da sottoporre al processo di espansione sono stati ottenuti pressando (mediante l'utilizzo di una pressa Collin Mod. P300P) i granuli di PCL, in modo da ottenere una lastra dello spessore di 3mm. Prima di essere sottoposti alla pressatura, i granuli di PCL sono stati essiccati per 6 ore a 40°C, sotto vuoto. Il processo di pressatura è stato condotto secondo lo schema riportato in Figura 7. Il polimero è stato inizialmente fuso, dopodiché è stato sottoposto ad una serie di variazioni di pressione nel tempo, in modo da evitare che bolle d'aria rimanessero intrappolate all'interno della lastra. Una volta ottenuta la lastra, da essa sono stati fustellati campioni cilindrici di 15mm di diametro, in modo da ottenere dei cilindri di altezza 3mm e diametro 15mm da sottoporre, poi, al processo di espansione.

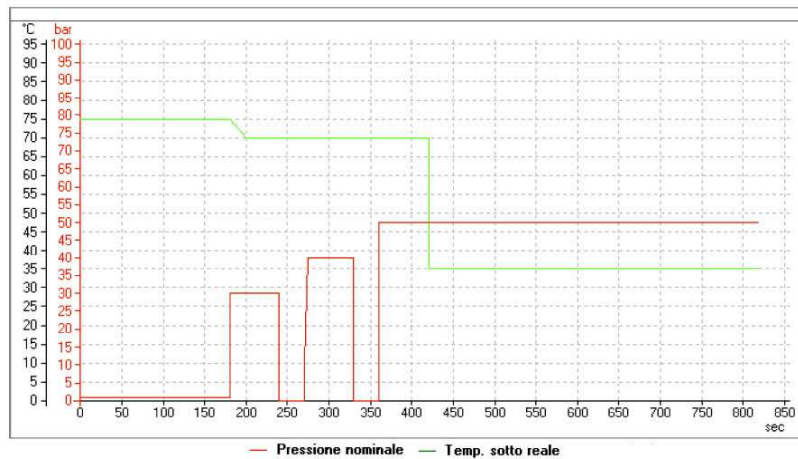


Figura 7: andamento della temperatura e della pressione durante il processo di ottenimento dei campioni da sottoporre ad espansione

4.3.2. Espansione dei campioni

I campioni di PCL cilindrici ottenuti allo step precedente sono stati sottoposti al processo di espansione. Essi sono stati preventivamente essiccati per 6 ore a 40°C, sotto vuoto. Una volta essiccati sono stati inseriti all'interno della camera di espansione (#10, Figura 6) la quale è stata collegata ad una pompa da vuoto che ha estratto l'aria presente al suo interno, per 10 minuti. Questa procedura è servita ad assicurare che non vi fosse una presenza significativa di sostanze gassose diverse dall'agente espandente all'interno della camera di espansione. Una volta fatto il vuoto, il sistema è stato pressurizzato con l'agente espandente, alla pressione desiderata (P_{sat}), ed è stato poi riscaldato fino alla temperatura di solubilizzazione (T_{sat}) che, per tutte le prove, è stata fissata a 82°C. In questo modo è stato utilizzato il parametro P_{sat} come variabile per fissare la concentrazione di gas solubilizzato nella matrice polimerica all'equilibrio. In effetti, se si considera un sistema polimero-gas ad una temperatura fissata, esiste una corrispondenza univoca tra la quantità di gas assorbita (ω_{sat}) e la

pressione di gas a cui il sistema è sottoposto (P_{sat}) quando si è in condizioni di equilibrio termodinamico. Per tutte le prove di espansione, il tempo di solubilizzazione è stato fissato pari a 3 ore. Questo tempo ha permesso la diffusione completa del gas all'interno del cilindretto di PCL sottoposto ad espansione. Completata la fase di solubilizzazione il sistema è stato raffreddato da T_{sat} alla temperatura di espansione (T_{foam}). Questo step, da test preliminari effettuati per mettere a punto la procedura di espansione, è risultato particolarmente influente sulle caratteristiche finali degli espansi. Per tale motivo si è proceduto a stabilire un preciso protocollo di raffreddamento che ha garantito una elevata ripetibilità della curva di raffreddamento e la minor influenza possibile sulle caratteristiche dell'espanso. In Figura 8 si riportano le curve di raffreddamento per tre diverse temperature di espansione. Si può notare che, indipendentemente dalla temperatura di espansione, il raffreddamento dura 25 minuti. Inoltre le curve sono caratterizzate da una parte iniziale, corrispondente ai primi 10 minuti di raffreddamento circa, molto simile. Questa scelta è stata fatta affinché il processo di raffreddamento, al di là della temperatura finale di espansione, abbia la minore influenza possibile sulle proprietà finali dell'espanso.

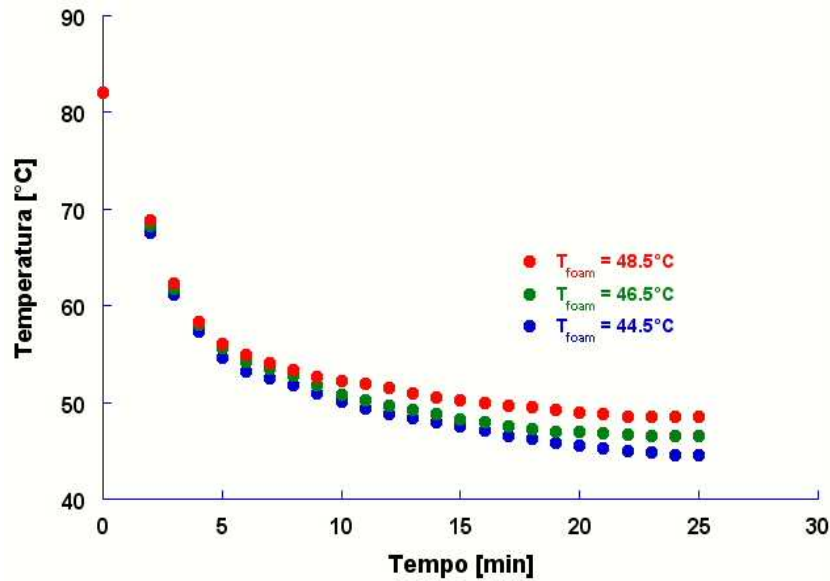


Figura 8: curve di raffreddamento dalla temperatura di saturazione a quelle di espansione

Una volta raffreddato, il sistema è stato sottoposto ad una rapida riduzione di pressione (instabilità termodinamica), in modo da indurre la nucleazione e la crescita delle bolle. Sono state utilizzate differenti velocità di caduta della pressione, $\Delta \dot{P}$. Come già accennato nel paragrafo relativo alla descrizione del sistema di espansione, il sistema è stato progettato per disaccoppiare la velocità di caduta di pressione dalla pressione presente all'interno della camera di espansione. Infatti uno dei problemi che sono stati riscontrati nei vari lavori presenti in letteratura [43, 44], relativi alla dipendenza delle proprietà degli espansi dalle variabili di processo, è proprio la dipendenza reciproca tra le variabili di processo, in particolare la dipendenza tra la pressione di saturazione a cui il sistema viene sottoposto per permettere la solubilizzazione del gas nella matrice polimerica e la velocità di espansione. In altri termini, poiché la velocità con cui il gas fuoriesce dalla camera di espansione è legata alla quantità di gas che si trova in essa, è stato necessario utilizzare un sistema costituito da una valvola

con velocità di apertura controllata (#6, Figura 6) ed una serie di capillari caratterizzati da diverse perdite di carico (#5, Figura 6) in modo da ottenere la stessa velocità di evacuazione partendo da differenti pressione interne (Figura 9) o differenti velocità di evacuazione partendo dalla stessa pressione interna (Figura 10). La velocità di evacuazione della camera di espansione è stata valutata come il massimo, in valore assoluto, della derivata della pressione nel tempo. Nel seguito di questo lavoro la variabile $\Delta\dot{P}$ sarà, talvolta, anche indicata con dP/dt .

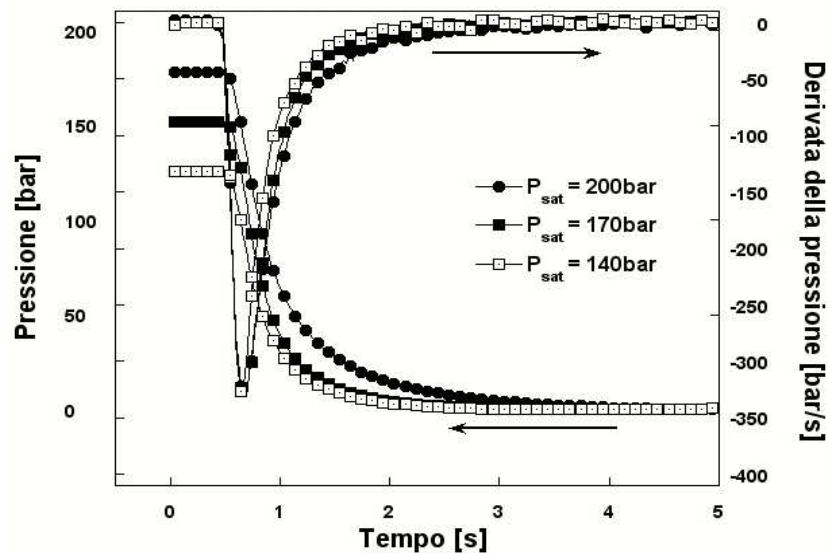


Figura 9: profilo della pressione e della sua derivata temporale; la velocità di espansione risulta la stessa indipendentemente dalla pressione di saturazione

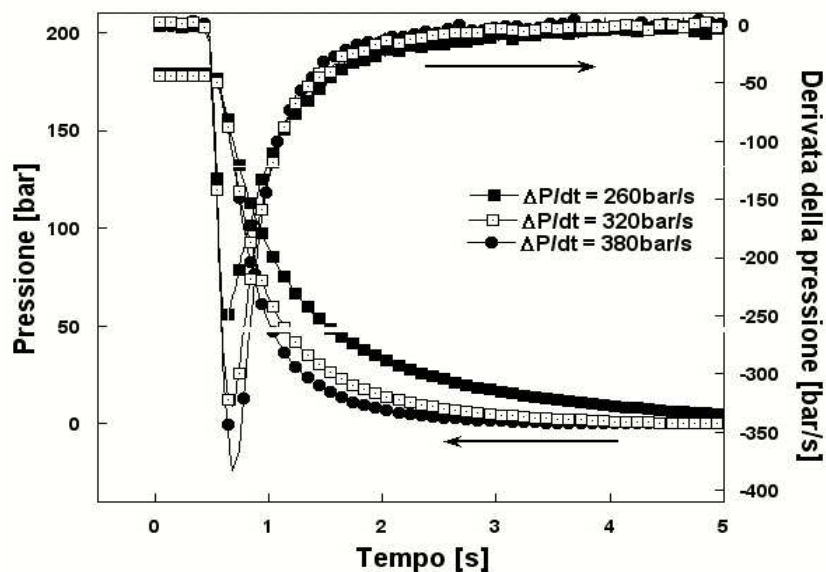


Figura 10: profilo della pressione e della sua derivata temporale; la velocità di espansione risulta differente anche se la pressione di saturazione è la stessa in tutte le prove

4.3.3. Caratterizzazione degli espansi

I campioni espansi ottenuti allo step precedente sono stati sottoposti, innanzitutto, a misure di densità. In accordo con la norma ASTM D792, i campioni sono stati pesati prima in aria e poi se ne è valutato il volume in acqua. In seguito alla misura di densità i campioni sono stati tagliati in modo da estrarre la loro parte centrale. Su questa parte sono state effettuate le prove ottiche che hanno permesso di determinarne le caratteristiche morfologiche. Le immagini delle strutture espanse sono state acquisite utilizzando un microscopio a scansione elettronica. L'analisi di queste immagini ha permesso di valutare la densità di celle, calcolata rispetto al polimero non espanso, e successivi calcoli hanno permesso di valutare la loro dimensione media. La formula utilizzata per il calcolo della densità di celle è data da:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{1 - V_f} \right] \quad (31)$$

in cui N_0 è la densità di celle espressa in celle/cm³, A è l'area della superficie di espanso utilizzata per il calcolo di N_0 e valutata dalla micrografia, n è il numero di celle presenti nell'area dell'espanso analizzato e V_f tiene in considerazione il rapporto di espansione secondo la relazione:

$$V_f = 1 - \frac{\rho_{espanso}}{\rho_{po\ lim\ ero}} \quad (32)$$

4.4. PIANIFICAZIONE DEI TEST DI ESPANSIONE

L'analisi effettuata nei capitoli precedenti, relativa alla determinazione dei fattori che influenzano il processo di espansione, ha permesso di individuare tre variabili indipendenti di processo:

- la quantità di gas solubilizzato nella matrice polimerica, ω_{sat} ;
- la temperatura alla quale il materiale viene espanso, T_{foam} ;
- la velocità con cui il sistema viene depressurizzato per indurre l'espansione, ΔP .

Individuati questi tre parametri, si è proceduto ad individuare le finestre in cui il sistema PCL-N₂ risultava espandere fornendo una buona struttura cellulare, necessaria per fare indagini di tipo morfologico. A tale scopo sono state sfruttate informazioni esistenti in letteratura [64, 65] e sono stati effettuati dei test preliminari. Uno dei parametri che maggiormente influenzano il processo di espansione è la temperatura a cui il processo viene condotto (T_{foam}). In Figura 11 si riporta l'andamento della densità in funzione della temperatura, per campioni di PCL espansi con azoto ad una pressione di saturazione di 120 bar e

con una velocità di espansione di 220 bar/s. All'aumentare della temperatura di espansione si nota una riduzione della densità degli espansi. Se si interpolano i dati con una curva del secondo ordine si può osservare che, oltre i 50°C, c'è un accenno di risalita della densità. In realtà non sono state effettuate prove di espansione a temperature più alte ma ci si aspetta, come d'altronde confermato in letteratura per numerosi sistemi polimero-gas [45, 46, 52, 58, 59, 61 - 63] un aumento della densità, legato alla riduzione della resistenza agli sforzi elongazionali delle pareti delle celle che cominciano prima a coalescere tra loro e poi a indurre il collasso della struttura espansa appena formata.

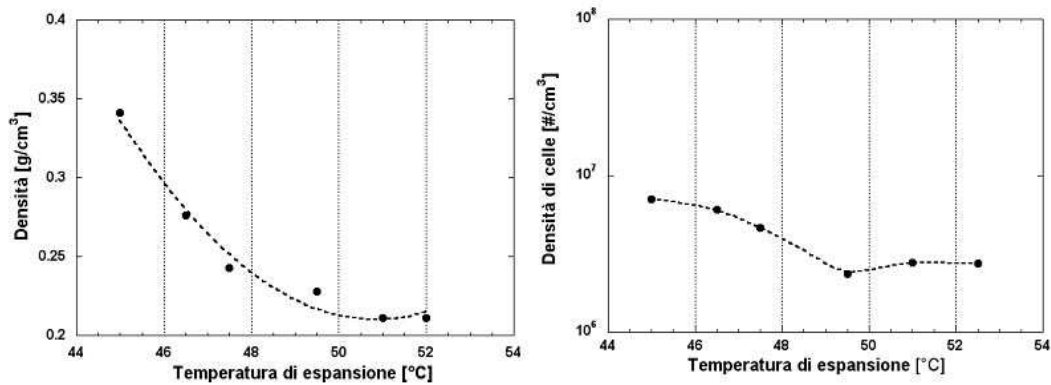


Figura 11: effetto della temperatura di espansione sulla densità del PCL espanso con azoto a $P_{sat}=125$ bar e $\Delta\dot{P}=220$ bar/s

Partendo da questi dati si è scelto di espandere il sistema PCL-N₂ nel range di $T_{foam} = [44.5, 48.5]^{\circ}\text{C}$. Il motivo principale di tale scelte risiede nel fatto che in tale intervallo le due grandezze di interesse (la densità e la numerosità di celle) hanno un andamento che può essere facilmente approssimato con una legge lineare rispetto alla temperatura di espansione. Per quanto riguarda, invece, le altre due variabili di processo, sono state scelte le seguenti finestre: $P_{sat} = [140, 200]$ bar;

$\Delta\dot{P} = [260, 380]$ bar/s. Anche per esse è stato verificato che un andamento pressappoco lineare delle grandezze di interesse, rispetto ad ognuna delle due variabili, permette di descrivere adeguatamente la dipendenza.

La modalità scelta per l'individuazione delle finestre di variabilità di ognuna delle tre variabili di processo permetterà, una volta noti i risultati in termini di densità e di numerosità di celle, di utilizzare una legge lineare per descrivere il fenomeno. In realtà dalla letteratura scientifica [45, 62] emerge in maniera abbastanza evidente che la dipendenza delle caratteristiche degli espansi dalle variabili di processo è tutt'altro che lineare. La scelta fatta in questo lavoro di rappresentare queste dipendenze con legge lineare non vuole contraddire gli studi precedenti ma solo restringere l'ambito di variabilità dei parametri di processo in una finestra in cui tale ipotesi semplificativa può essere accettabile. Questa scelta ha dato la possibilità di presentare i risultati sperimentali sia in forma grafica, mediante l'utilizzo di piani in uno spazio tridimensionale, che in forma analitica, utilizzando un'equazione lineare ottenuta mediante il fitting dei dati sperimentali.

La determinazione dei piani nello spazio tridimensionale è stata fatta considerando, innanzitutto, di parametrizzare i piani rispetto ad una delle tre variabili. In questo modo è stato possibile riportare su un asse la caratteristica (densità o dimensione media delle celle) di interesse e sugli altri due le rimanenti variabili di processo. Ognuno dei piani è stato costruito come il piano passante per tre punti dello spazio caratterizzati dal medesimo valore della variabile rispetto a cui si sta parametrizzando.

La determinazione della equazione analitica, invece, è stata fatta considerando una legge, riportata per un generico parametro P , avente la seguente forma analitica:

$$P = A * (T_{foam}) + B * (P_{sat}) + C * (\Delta \dot{P}) + D \quad (33)$$

I parametri A , B , C e D sono stati ottenuti seguendo una procedura di minimizzazione degli scarti quadratici medi che ha permesso di trovare l'equazione che meglio descrive i risultati sperimentali ottenuti nei 9 test.

Una volta scelte le finestre in cui far variare ognuna delle tre variabili di processo si è scelto, per la pianificazione dei test sperimentali di espansione, di dividere ognuno degli intervalli in tre punti, i due estremi più il valore medio. Dal momento che si hanno 3 variabili e per ognuna di esse si hanno 3 valori è possibile minimizzare il numero di prove di espansione utilizzando una matrice ortogonale degli esperimenti (Tabella 1). In questo modo 9 esperimenti, opportunamente scelti, risultano essere sufficienti per fornire le indicazioni necessarie ai nostri scopi. Alle 9 prove di espansione, però, è stata aggiunta un'ulteriore prova che è stata utilizzata per testare la bontà delle relazioni ottenute.

Test	P_{sat} [bar]	$\Delta \dot{P}$ [bar/s]	T_{foam} [°C]
A	140	260	44.5
B	140	320	46.5
C	140	380	48.5
D	170	380	44.5
E	170	260	46.5
F	170	320	48.5
G	200	320	44.5
H	200	380	46.5
I	200	260	48.5
L	140	260	48.5

Tabella 1: prove di espansione effettuate per determinare la dipendenza tra le variabili di processo e le caratteristiche degli espansi

4.5. EFFETTO DEI PARAMETRI DI PROCESSO SULLA DENSITÀ DEGLI ESPANSI

Una volta messo a punto il sistema per la realizzazione degli espansi, con il controllo e la gestione dei tra parametri di interesse, e fatta la pianificazione dei test da eseguire, si è passati a produrre gli espansi e ad effettuare le misure di densità e morfologiche necessarie a caratterizzarli.

I risultati, in termini di densità, sono riportati schematicamente in Figura 12, dove si illustra per ognuno dei test il valore di densità relativo ai valori delle variabili di processo utilizzate per produrre i campioni.

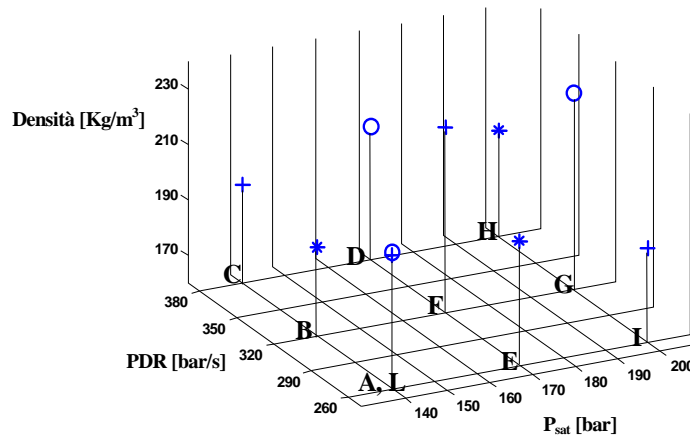


Figura 12: densità dei campioni di PCL espansi in diverse condizioni delle variabili di processo; 44.5°C (○), 46.5°C (*) and 48.5°C (+)

La opportuna scelta delle finestre operative delle variabili di processo ha permesso di rappresentare graficamente, mediante piani in uno spazio tridimensionale, i risultati ottenuti. In Figura 13 sono riportati i piani, parametrici nella variabile T_{foam} , che rappresentano come varia la densità in funzione della pressione di saturazione e della velocità di espansione. In particolare, seguendo la procedura illustrata al paragrafo precedente, il piano relativo alla $T_{foam} = 44.5^{\circ}\text{C}$ è stato costruito come il piano passante per i punti sperimentali forniti dai test A, D e G; in maniera analoga il piano relativo alla $T_{foam} = 46.5^{\circ}\text{C}$ è stato costruito come il piano passante per i punti sperimentali relativi ai test B, E ed H; infine, per la costruzione del piano relativo alla $T_{foam} = 48.5^{\circ}\text{C}$ sono stati utilizzati i risultati dei test C, F ed I. L'andamento dei piani nello spazio rivela come varia la densità al variare dei parametri di processo. L'analisi della Figura 13 mostra che se si considera di aumentare la temperatura di espansione, mantenendo costanti gli altri due parametri di processo, si osserva una riduzione della densità. Questo andamento può essere spiegato considerando il tipico

andamento a campana della densità al variare della temperatura, riportato da diversi autori per numerosi sistemi polimero-agente espandente [46, 60, 61, 63]: partendo da temperature di espansione basse e muovendosi nella direzione di un aumento della temperatura, si osserva una riduzione della densità, che raggiunge un minimo e poi comincia a risalire, seguendo un andamento parabolico. Dal punto di vista fisico questo andamento si spiega considerando che il tratto in cui la densità si riduce con la temperatura è legato alla capacità di deformazione della matrice polimerica che, aumentando con la temperatura, favorisce la crescita delle celle. Per temperature più elevate, questo meccanismo entra in concorrenza con l'eventuale coalescenza delle celle che, sottoposte a deformazioni elevate, non resistono allo sforzo imposto dalla crescita e coalescono tra loro. Se si continua ad aumentare ulteriormente la temperatura, la coalescenza tra poche celle comincia a diventare collasso di parti o, addirittura, di tutta la struttura cellulare appena formata. Ciò comporta un notevole aumento della densità che, nel peggiore dei casi, può diventare pari alla densità della matrice polimerica di partenza. Nel nostro caso ci troviamo, evidentemente, nella prima zona della parabola appena descritta, quella alla quale corrisponde una riduzione della densità all'aumentare della temperatura di espansione. Questo andamento è, d'altra parte, in accordo con i dati preliminari ottenuti sul sistema PCL-N₂ e con il range di T_{foam} scelto per le prove sperimentali (Figura 11). E' evidente che con l'utilizzo di un modello lineare non sarebbe stato possibile descrivere l'intero andamento della densità al variare della temperatura di espansione, ma solo un suo tratto.

Nella descrizione della Figura 13 bisogna sottolineare, però, che al fine di rendere quanto più chiara possibile la rappresentazione, alquanto complessa dal momento che si tratta di un grafico tridimensionale, non sono stati limitati a valori fisicamente accettabili i valori degli assi che riportano le variabili di processo. Questo comporta, chiaramente, la rappresentazione grafica dei piani anche in zone che sono fisicamente non accessibili come, ad esempio, una pressione di saturazione negativa. Bisogna sottolineare, inoltre, che i piani ottenuti come descritto in precedenza non possono prevedere l'andamento della densità per valori delle variabili di processo lontane dai range sperimentali utilizzati per costruire i grafici: è noto infatti che gli andamenti sono molto lontani dalla linearità e quindi il modello lineare presentato in questo lavoro non potrebbe in alcun modo prevederli.

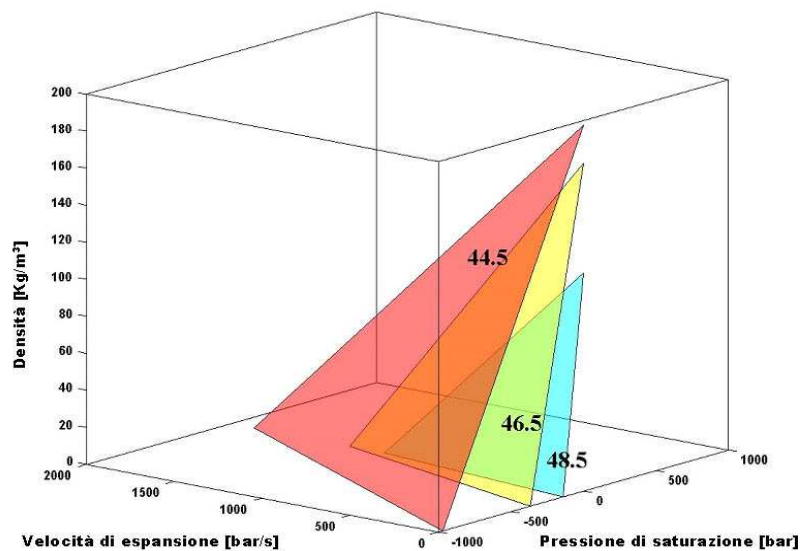


Figura 13: rappresentazione grafica dei piani di densità parametrici nella variabile di processo T_{foam}

I piani riportati in Figura 13 hanno, però, anche una valenza applicativa. Essi, infatti, permettono di fissare i valori delle tre variabili

di processo necessarie per ottenere un espanso di PCL con una prefissata densità. Immaginiamo, per esempio, di voler produrre espansi di PCL, utilizzando chiaramente azoto come agente espandente, aventi una densità pari a 250 Kg/m^3 . Partendo dal grafico riportato in Figura 13 possiamo tracciare un piano isodensità che intersecherà i tre piani parametrici nella temperatura producendo tre linee di intersezione, una per ogni temperatura (Figura 14). Se ci muoviamo lungo una di tali linee tutte le coppie di punti ($P_{sat}; dP/dt$) che incontriamo saranno tali da produrre espansi aventi la stessa densità, anche se ad essi corrisponderanno diverse morfologie (in termini di dimensione media delle celle e tipologia di struttura cellulare). Cambiando la linea ma muovendoci sempre sulle coppie di punti che ad essa corrispondono continueremo ad ottenere espansi della stessa densità di quelli precedenti, anche se prodotti ad una diversa temperatura di espansione.

La vista in piano della sezione mostra, inoltre, che alle temperature più basse (44.5 e 46.5 °C), per ottenere espansi con la stessa densità, la velocità di espansione deve diminuire se la pressione di saturazione aumenta. Quest'andamento cambia alla temperatura di espansione più alta. Questo tipo di grafico fornisce anche ulteriori informazioni: ad esempio, esso permette di prevedere la densità dell'espanso quando la T_{foam} ha un valore intermedio tra quelle riportate in grafico.

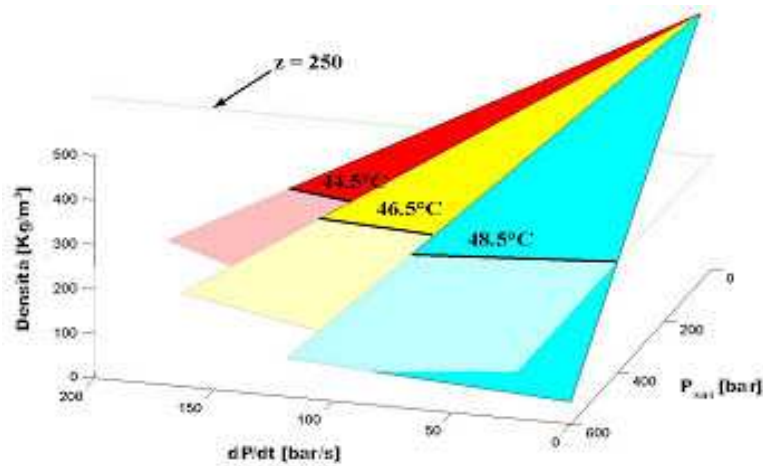


Figura 14: vista in piano della sezione isodensità 250Kg/m^3 ricavata dalla rappresentazione dei piani parametrici nella variabile T_{foam}

In maniera analoga a quanto fatto per la temperatura di espansione si possono disegnare i piani parametrici in P_{sat} , che riportano l'andamento della densità degli espansi in funzione di T_{foam} e dP/dt , (Figura 15) e quelli parametrici in dP/dt che riportano l'andamento della densità degli espansi in funzione di T_{foam} e P_{sat} (Figura 16).

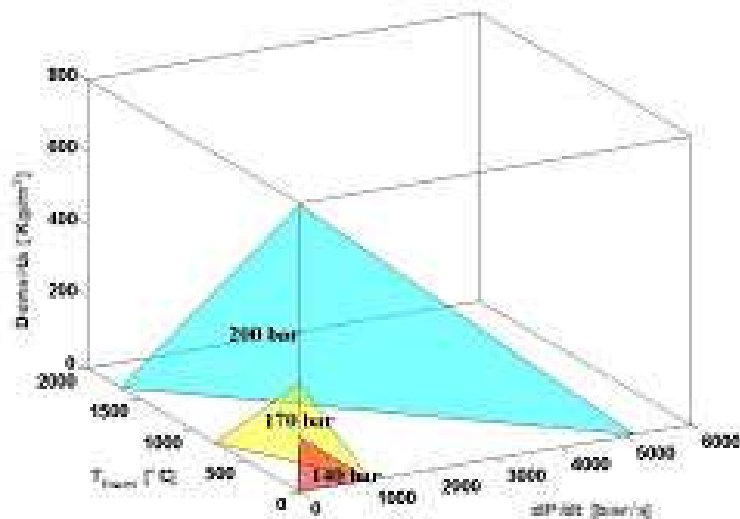


Figura 15: rappresentazione grafica dei piani di densità parametrici nella variabile di processo P_{sat}

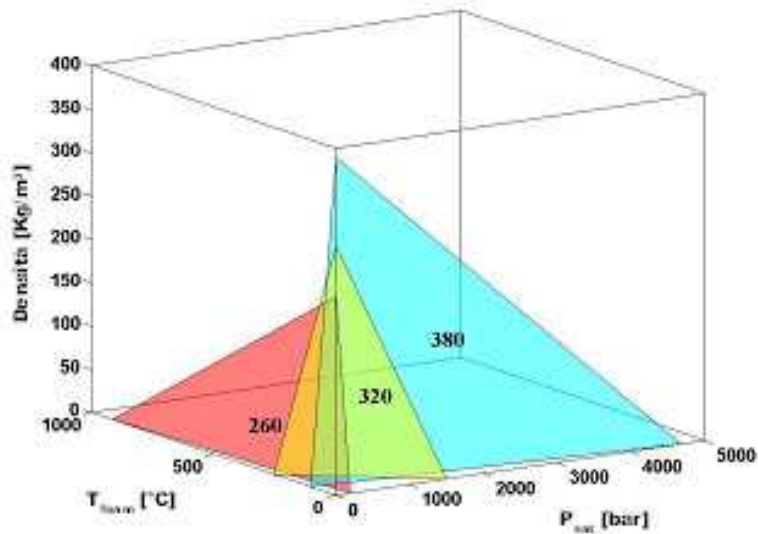


Figura 16: rappresentazione grafica dei piani di densità parametrici nella variabile di processo dP/dt

Dal grafico di Figura 15 è abbastanza immediato verificare che all'aumentare della pressione di saturazione si osserva una riduzione della densità. La spiegazione di questo fenomeno è legata alla maggior quantità di gas che, dalla matrice polimerica, può diffondere all'interno delle celle e ridurre la densità finale. L'interpretazione del grafico di Figura 16, che riporta i piani parametrici nella variabile dP/dt , è piuttosto complessa dal momento che i piani non subiscono solo una traslazione ma anche una rotazione relativa. In realtà non sembra esserci una grossa dipendenza tra la densità e la velocità di espansione. Questa scarsa dipendenza è stata ritrovata, in effetti, anche per altri sistemi polimero-agente espandente [57].

La rappresentazione grafica dei risultati in termini di densità degli espansi fornisce uno strumento rapido per valutare l'effetto dei singoli parametri sulla densità degli espansi di PCL. Oltre a questa rappresentazione, nel presente lavoro, è stata anche identificata l'equazione lineare nelle tre variabili di processo che permettesse, per

via analitica, di valutare la densità corrispondente ad una fissata terna di parametri. L'espressione che descrive la densità in funzione delle tre variabili di processo è del tipo:

$$\rho = A * (T_{foam}) + B * (P_{sat}) + C * (\Delta\dot{P}) + D \quad (34)$$

in cui ρ rappresenta la densità degli espansi.

Le costanti A, B, C e D sono state ricavate, a partire dai dati di densità ottenuti per i primi 9 test riportati in Tabella 1, utilizzando il metodo della minimizzazione degli scarti quadratici medi. La procedura effettuata ha permesso di ottenere la seguente espressione che riporta la densità degli espansi di PCL in funzione delle tre variabili di processo:

$$\rho = -3.2 * 10^{-6} (T_{foam}) - 2.5 * 10^{-8} * (P_{sat}) - 5 * 10^{-10} * (\Delta\dot{P}) + 0.35 * 10^{-3} \quad (35)$$

in cui la densità dell'espanso (ρ) è espressa in Kg/m³, la temperatura di espansione (T_{foam}) in °C, la pressione di saturazione (P_{sat}) in bar e la velocità di espansione ($\Delta\dot{P}$) in bar/s. Analizzando l'equazione (35) si può osservare che tra le tre variabili di processo quella che ha un'influenza maggiore sulla densità degli espansi è la temperatura di espansione, presente con un fattore dell'ordine di 10⁻⁶. Inoltre si può osservare che ad un aumento della temperatura corrisponde una riduzione della densità dell'espanso. Questo comportamento, in accordo con quanto discusso nell'analisi dei risultati grafici, è legato alla riduzione di viscosità della matrice polimerica e, quindi, alla maggiore capacità del polimero di deformarsi sottoposto agli sforzi elongazionali imposti dall'espansione. Anche un aumento della pressione di saturazione e, quindi, della quantità di gas solubilizzata nella matrice polimerica, comporta una riduzione della densità degli espansi. L'influenza della pressione di saturazione sulla densità, però, è più bassa se paragonata a quella della temperatura di espansione. Infine

si può osservare che la velocità di espansione ha un'influenza alquanto limitata sulla densità degli espansi, essendo presente con un fattore dell'ordine di 10^{-10} . Anche questo risultato era stato già osservato nella discussione della rappresentazione grafica. Esso è da imputare, fondamentalmente, al fatto che la velocità di espansione ha effetto non tanto sulla densità ma sulla numerosità di celle. Infatti come mostrato in letteratura [45, 57, 60], questa variabili di processo influenza la concorrenza tra nucleazione e crescita delle bolle.

Le densità degli espansi calcolate utilizzando l'espressione (35) sono state confrontate con i dati ottenuti dalle misure sperimentali e sono riportate in Tabella 2. La deviazione standard tra i valori previsti e quelli misurati sperimentalmente è pari a 19 Kg/m^3 .

Test	Densità sperimentale [kg/m ³]	Densità prevista [kg/m ³]
A	213	204
B	200	198
C	194	191
D	194	203
E	178	197
F	200	190
G	231	202
H	179	196
I	200	190
L	204	191

Tabella 2: confronto tra le densità degli espansi misurate sperimentalmente e quelle previste

4.6. EFFETTO DEI PARAMETRI DI PROCESSO SULLA MORFOLOGIA DEGLI ESPANSI

I campioni ottenuti dai test di espansione sono stati sottoposti, oltre che a misure di densità, anche a misure di numerosità cellulare e, di conseguenza, di dimensione media delle celle. I risultati delle misure di dimensione media delle celle sono riportate in Figura 17 dove, per ognuno dei test, è riportato il valore medio della dimensione media delle celle in funzione delle tre variabili di processo.

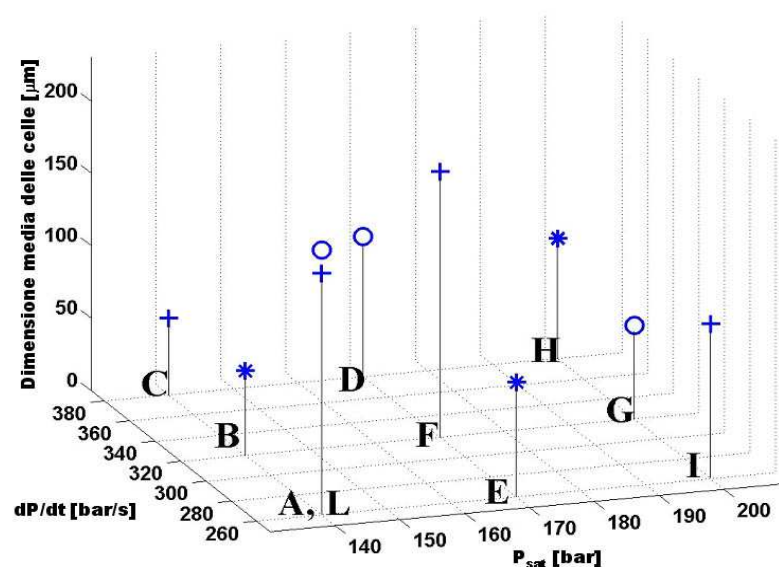


Figura 17: numerosità di celle dei campioni di PCL espansi in diverse condizioni delle variabili di processo; 44.5°C (○), 46.5°C (*) and 48.5°C (+)

Anche nel caso della caratterizzazione morfologica degli espansi, la opportuna scelta delle finestre di variabilità di ognuno dei parametri di processo ha permesso di rappresentare per via grafica, mediante l'utilizzo di piani in uno spazio tridimensionale, la dipendenza della

dimensione media delle celle dalle tre variabili (T_{foam} , P_{sat} , $\Delta\dot{P}$). In questo caso la complessità dei grafici aumenta notevolmente e rende alquanto difficile la loro lettura in uno spazio tridimensionale. Questa difficoltà è probabilmente legata all'occorrenza dei fenomeni che avvengono durante la crescita quali, la variazione delle proprietà viscoelastiche della matrice polimerica, le fasi iniziali dello sviluppo della fase cristallina, etc. La fase di crescita delle celle risulta particolarmente sensibile a questi fenomeni e, quindi, ne viene pesantemente influenzata rendendo la rappresentazione confusa da fenomeni di rotazione e sovrapposizione dei piani. Questo comportamento viene riscontrato, ad esempio, osservando la Figura 18 che riporta l'intersezione dei piani rappresentanti la variazione delle dimensioni medie delle celle in funzione delle variabili di processo, parametrici nella temperatura di espansione, con un piano isodimensione di celle pari a 100 μ m. Come già discusso in precedenza la costruzione del piano relativo alla $T_{foam} = 44.5^{\circ}\text{C}$ è stata fatta a partire dai punti sperimentali forniti dai test A, D e G. In maniera analoga il piano relativo alla $T_{foam} = 46.5^{\circ}\text{C}$ è stato costruito come il piano passante per i punti sperimentali relativi ai test B, E ed H. Infine per la costruzione del piano relativo alla $T_{foam} = 48.5^{\circ}\text{C}$ sono stati utilizzati i risultati dei test C, F ed I. L'analisi della figura in questione porta a concludere che, fissata la temperatura di espansione, al fine di produrre espansi di PCL caratterizzati dalla stessa dimensione media delle celle (pari a 100 μ m, nel caso in esame) ad un aumento della pressione di saturazione deve corrispondere una riduzione della velocità di espansione. La relazione tra la pressione di saturazione e le velocità di espansione, però, varia con la temperatura di espansione. In particolare,

quando la temperatura di espansione è relativamente bassa (44.5°C) a piccoli incrementi della pressione di saturazione corrispondono notevoli diminuzioni della velocità di espansione. All'aumentare della temperatura di espansione questa dipendenza si riduce. Questa relazione tra i due parametri può essere spiegata considerando che a temperature di espansione più elevate la matrice polimerica ha una maggiore capacità di deformarsi e quindi a parità di aumento della pressione di saturazione, c'è bisogno di una minore riduzione della velocità di espansione.

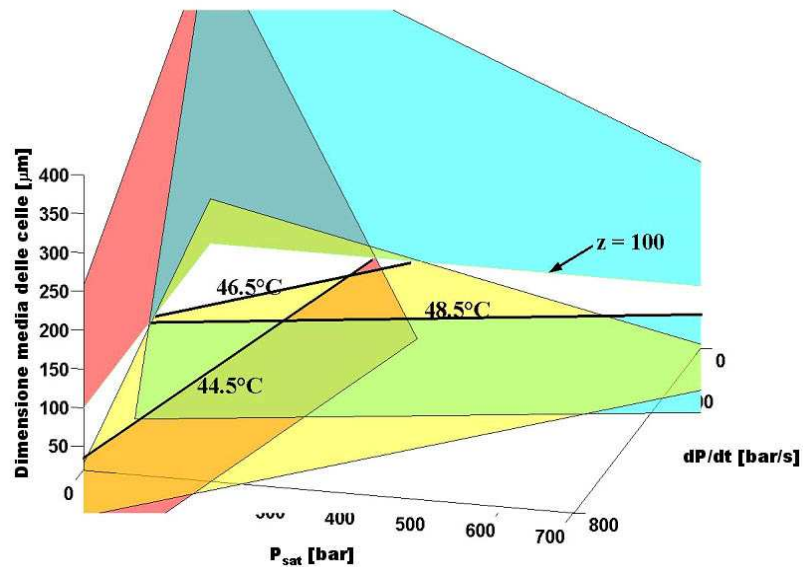


Figura 18: vista in piano della sezione iso-dimensione celle 100μm ricavata dalla rappresentazione dei piani parametrici nella variabile T_{foam}

Oltre alla rappresentazione grafica, i risultati in termini di caratteristiche morfologiche degli espansi di PCL sono stati utilizzati per trovare un'equazione lineare che legasse la dimensione media delle celle alle tre variabili di processo. L'espressione che descrive la

dimensione media delle celle in funzione delle tre variabili di processo è del tipo:

$$\phi = A * (T_{foam}) + B * (P_{sat}) + C * (\Delta \dot{P}) + D \quad (36)$$

in cui ϕ rappresenta la dimensione media delle celle degli espansi.

Le costanti A, B, C e D sono state ricavate, a partire dai dati morfologici ottenuti per i primi 9 test riportati in Tabella 1, utilizzando il metodo della minimizzazione degli scarti quadratici medi. La procedura effettuata ha permesso di ottenere la seguente espressione che riporta le dimensioni medie delle celle degli espansi di PCL in funzione delle tre variabili di processo:

$$\phi = 10 * (T_{foam}) - 2 * (P_{sat}) - 0.2 * (\Delta \dot{P}) + 50 \quad (37)$$

in cui la dimensione media delle celle (ϕ) è espressa in μm , la temperatura di espansione (T_{foam}) in $^{\circ}\text{C}$, la pressione di saturazione (P_{sat}) in bar e la velocità di espansione ($\Delta \dot{P}$) in bar/s.

Analizzando l'equazione (37) si può osservare che il diametro medio delle celle aumenta con la temperatura di espansione. Questo effetto, come già discusso in precedenza, è legato alla maggiore capacità di deformazione della matrice polimerica che, all'aumentare della temperatura, permette maggiori deformazioni delle celle in crescita e, quindi, una maggiore dimensione media finale delle celle. Per quanto riguarda, invece, l'effetto della pressione di saturazione e, quindi, della quantità di gas solubilizzato nella matrice polimerica, si può osservare che ad un aumento di questo parametro corrisponde una riduzione della dimensione media delle celle. Questo fenomeno, considerando la teoria classica della nucleazione (Equazione (8)), può essere spiegato considerando che, quando tutti gli altri parametri del processo sono fissati, la maggiore disponibilità di gas induce ad una

maggiore velocità di nucleazione e, quindi, un maggior numero di celle. Dal momento, però, che la quantità di gas nella matrice è fissata, ad un maggior numero finale di celle corrisponde necessariamente una riduzione delle loro dimensioni medie. Anche ad un aumento delle velocità di espansione corrisponde una riduzione della dimensione media delle celle. In questo caso, però, bisogna attribuire il fenomeno in esame al fatto che i processi di nucleazione e crescita delle celle sono in competizione tra loro nel consumare la quantità di gas disponibile nella matrice polimerica. In altre parole, quando si aumenta la velocità di nucleazione si induce una maggiore instabilità termodinamica che ha come conseguenza la nucleazione di un numero più elevato di nuclei di bolle. Dal momento che la quantità di gas nella matrice è fissata, essa dovrà essere utilizzata per accrescere un numero maggiore di bolle. Ciò comporta, chiaramente, una minore crescita delle celle che avranno una dimensione media finale più bassa.

Le dimensioni medie caratteristiche delle celle degli espansi calcolate utilizzando l'espressione (37) sono state confrontate con i dati ottenuti dalle misure sperimentali e sono riportate in Tabella 3. La deviazione standard tra i valori previsti e quelli misurati sperimentalmente è pari a 27 μm .

Test	Dimensione media delle celle sperimentale [μm]	Dimensione media delle celle prevista [μm]
A	161	163
B	142	171
C	387	179
D	40	79
E	87	123
F	90	131
G	53	31
H	56	39
I	87	83
L	239	203

Tabella 3: confronto tra le dimensioni medie delle celle degli espansi misurate sperimentalmente e quelle previste

4.7. CONCLUSIONI

Nel presente paragrafo viene illustrato, a titolo di esempio, l'utilizzo dei risultati ottenuti nei paragrafi precedenti. Supponiamo, infatti, che per alcune esigenze applicative sia necessario ottenere espansi di PCL con una fissata densità ma diversa dimensione media delle celle o viceversa. Sfruttando i risultati ottenuti nei paragrafi precedenti è possibile individuare le condizioni di processo che ci permettono di produrre gli espansi necessari. In particolare in Figura 19 si riportano le micrografie ottenute al microscopio a scansione elettronica relative ai campioni espansi ottenuti dai test G, H ed A. Il campione G presenta una morfologia del tutto simile a quella del campione H, caratterizzate da una dimensione media delle celle di 53

μm nel primo caso e $56 \mu\text{m}$ nel secondo. Le densità di questi due espansi, però, risultano molto diverse tra loro: mentre l'espanso ottenuto dal test G ha una densità di 231 Kg/m^3 , quello ottenuto dal test H ha una densità di 179 Kg/m^3 . In maniera analoga si può osservare che i campioni ottenuti dai test A e G presentano una densità simile (213 Kg/m^3 e 231 Kg/m^3 , rispettivamente) ma una diversa struttura morfologica, con il primo dei due avente una dimensione media delle celle pari a $161 \mu\text{m}$ ed il secondo pari a $53 \mu\text{m}$.

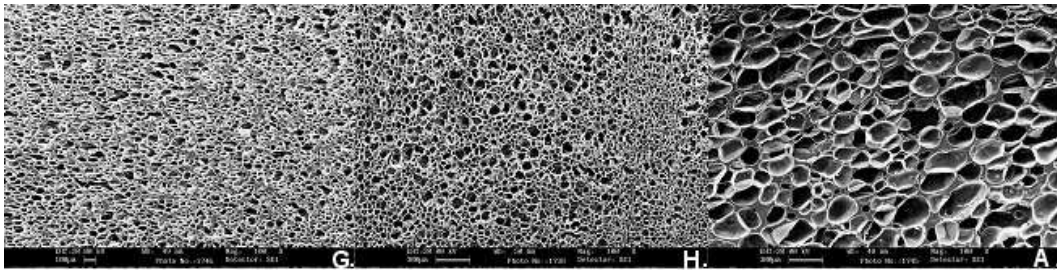


Figura 19: micrografie dei campioni espansi ottenuti dai test G, H, A

CAPITOLO 5

EFFETTO DEGLI AGENTI NUCLEANTI SUL PROCESSO DI ESPANSIONE

5.1. INTRODUZIONE

Negli anni '80 Martini ed i suoi collaboratori riportarono per la prima volta la produzione di espansi polimerici microcellulari [66]. Come accennato nel paragrafo 1.2 questi espansi sono caratterizzati da una dimensione media delle celle compresa tra 10 e 100 μm . Studi successivi dimostrarono che gli espansi caratterizzati da celle così piccole avevano proprietà finali superiori a quelli tradizionali [67-70]. La produzione di questo tipo di espansi richiede, però, condizioni di processo alquanto complesse: c'è bisogno ad esempio di elevate quantità di gas solubilizzato nella matrice polimerica e di una distribuzione omogenea delle molecole di gas nella matrice stessa; di elevate velocità di espansione; di temperature di espansione relativamente basse, al limite vicine a quella di cristallizzazione. Queste condizioni hanno reso particolarmente difficile l'ottenimento di espansi polimerici microcellulari nelle produzioni industriali. Numerosi lavori scientifici [71 - 76], però, hanno dimostrato che la presenza di piccole percentuali in peso di particelle solide disperse nella matrice polimerica hanno l'effetto di incrementare notevolmente la numerosità cellulare e, quindi, di ridurre le dimensioni medie delle celle. Questo risultato ha portato ad un rapido e crescente utilizzo, nell'ambito della

produzione industriale di espansi, di particelle solide di piccole dimensioni, da utilizzare come agenti nucleanti di bolle all'interno delle matrici polimeriche da espandere. In questo modo si riescono ad ottenere espansi microcellulari senza che vi siano condizioni di processo particolarmente stringenti, sicuramente complesse da ottenere nel processo industriale.

Numerosi studi scientifici hanno mostrato che l'utilizzo di particelle solide di piccole dimensioni influenza, come già discusso nel capitolo 2, la nucleazione di bolle, promuovendo la nucleazione sui siti eterogenei, caratterizzati da una barriera energetica da superare per la nucleazione più bassa rispetto a quelli omogenei. In realtà, però, non sono ancora noti con certezza i meccanismi che inducono un aumento della velocità di nucleazione delle bolle quando vi è la presenza di particelle solide.

Nel presente lavoro è stato analizzato non solo l'effetto che eventuali particelle solide possono avere sulla nucleazione di bolle ma anche quello che esse possono avere sulla nucleazione dei cristalliti. Dal punto di vista applicativo l'occorrenza della cristallizzazione è il fattore predominante che influenza la fase di stabilizzazione della struttura cellulare. La presenza di particelle solide in una matrice polimerica sottoposta al processo di espansione potrebbe - in funzione della quantità, delle dimensioni caratteristiche, delle interazioni con la matrice polimerica - agire come nucleante per le bolle, per i cristalliti o per entrambi. L'obiettivo di questo capitolo è proprio quello di analizzare il meccanismo di concorrenza tra la capacità di nucleare bolle e/o cristalliti di vari agenti nucleanti.

5.2. MATERIALI UTILIZZATI

Lo studio dell'influenza di particelle solide sul processo di espansione è stato condotto utilizzando, anche in questo caso, il PCL come matrice polimerica. I motivi per cui si è scelto di utilizzare questo polimero sono quelli già esposti al paragrafo 4.2 ai quali si aggiunge, chiaramente, l'esperienza maturata sul processo di espansione di questo polimero nella parte precedente del lavoro. Il PCL è stato espanso utilizzando sia azoto che anidride carbonica come agenti espandenti. Per quanto riguarda invece le particelle solide, sono state scelte diverse tipologie - differenti per materiale, dimensioni caratteristiche e geometria. In Tabella 4 si riportano le principali caratteristiche delle particelle utilizzate: tutte le particelle tranne una, il talco, sono di dimensioni nanometriche. L'ultima colonna della Tabella 4 riporta il nome con cui verranno identificati i compositi nel seguito del lavoro. L'utilizzo del talco ha lo scopo di confrontare l'effetto delle particelle nanometriche rispetto a quelle micrometriche, il talco in particolare, tradizionalmente utilizzate nel processo di espansione.

Nome®	Tipologia	Forma	Dimensione caratteristica	Abbreviazione
Fintalc M03	talco	cubica	1µm	talco
Aeroxide AluC	allumina	sferica	13nm (diametro)	Al ₂ O ₃
Hombitec RM230L	biossido di titanio	aciculare	20nm (dimensione del cristallo)	230L
Hombitec RM130F	biossido di titanio	aciculare	15nm (dimensione del cristallo)	130F
Cloisite 30B	montmorillonite modificata	lamellare	struttura esfoliata	30B-hs
Cloisite 30B	montmorillonite modificata	lamellare	struttura intercalata	30B-ls
Cloisite 93A	montmorillonite modificata	lamellare	struttura intercalata	93A
Aldrich 636509-2G	nanotubi a parete multipla	struttura monodimensionale	15nm (diametro)	cn

Tabella 4: lista delle particelle utilizzate come agenti nucleanti

5.3. MISCELAZIONI

La preparazione del PCL caricato con gli agenti nucleanti riportati in Tabella 4 è stata fatta mediante un processo di miscelazione. L'apparecchiatura utilizzata è un miscelatore Haake Rheomix 600 dotato di una coppia di rotori controrotanti. Il miscelatore è collegato ad una unità di controllo Haake Rheocord 9000 che permette di impostare i parametri di processo e di controllarli durante la prova.

Come già visto nel capitolo 4, relativamente alle varie fasi che hanno portato alla produzione degli espansi, anche per il processo di miscelazione è stata stabilita una procedura di prova. Lo scopo è, da un lato, quello di rendere il processo di miscelazione ripetibile e, dall'altro, quello di sottoporre tutti i compositi, indipendentemente da tipo di carica utilizzata, alla stessa storia di processo. La procedura consiste, sostanzialmente di tre step, riportati in Figura 20. Nel primo step il polimero viene caricato nella camera di miscelazione preriscaldata a 70°C e si procede alla sua completa fusione, utilizzando una velocità di rotazione di 5 rpm. Nel secondo step la camera viene raffreddata in modo da ottenere un incremento della viscosità del fuso e, quindi, un aumento degli sforzi associati con il flusso del PCL al suo interno. Questa condizione, rivelata dall'aumento della torque, permette di ottenere una maggiore capacità di dispersione delle particelle solide all'interno del fuso polimerico. Il terzo step, infine, comincia con l'aggiunta dell'agente nucleante all'interno della camera e con la sua miscelazione con il polimero. Le condizioni di miscelazione sono di 12min ad una velocità di rotazione di 100rpm.

Per ognuno degli agenti nucleanti sono stati preparati quattro diversi compositi, caratterizzati da quattro diverso percentuali di agenti nucleanti: 0.1, 0.4, 0.7 ed 1 % in peso. Inoltre, allo scopo di poter comparare i risultati ottenuti dall'espansione dei compositi con quelli ottenuti dal polimero non caricato, anche il PCL puro è stato sottoposto alla stessa procedura di miscelazione.

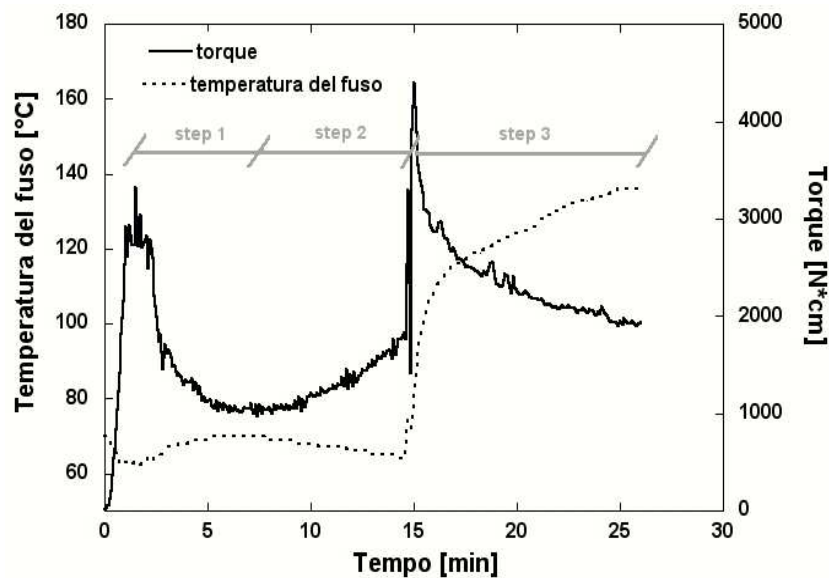


Figura 20: temperatura del fuso e torque registrate durante un tipico processo di miscelazione tra PCL ed un generico agente nucleante

In un unico caso è stata eseguita una procedura di miscelazione leggermente diversa da quella illustrata: si tratta del composito PCL-Cloisite 30B, riportato in Tabella 4 come 30B-ls. Per la preparazione di questo composito il tempo dello step 2, relativo al raffreddamento del fuso, è stato ridotto a 3min e la velocità di rotazione per la miscelazione effettiva (step 3) è stata ridotta a 80rpm. Con questa procedura si è voluto produrre un composito contenente strutture lamellari (Cloisite 30B, nel caso particolare) con un basso grado di esfoliazione, mentre precedenti studi hanno mostrato che con la

procedura illustrata in Figura 20 si riesce ad esfoliare la Cloisite 30b nella matrice di PCL. Questa procedura, ed i relativi risultati in termini di grado di esfoliazione, sono stati suggeriti da lavori precedenti effettuati sullo stesso sistema [77].

Tutti i compositi ottenuti sono stati, poi, pressati per ottenerne delle lastre da cui sono stati fustellati i cilindretti di 3mm di altezza e 15mm di diametro che sono stati sottoposti al processo di espansione. La procedura di pressatura è stata la stessa già esposta al paragrafo 4.3.1.

5.4. PROVE CALORIMETRICHE

I compositi ottenuti al paragrafo precedente sono stati sottoposti a prove calorimetriche al fine di valutare l'influenza delle particelle solide disperse nella matrice di PCL sul processo di cristallizzazione.

Le prove sono state effettuate utilizzando un DSC2920, prodotto dalla TA Instruments, USA.

La procedura di prova consiste in una completa fusione del campione di PCL da testare, ottenuta riscaldando il campione fino a 100°C e lasciandolo a tale temperatura per 5min. In questo modo si è certi non solo di fondere completamente il campione ma anche di eliminare tutte le eventuali strutture cristalline che potrebbero essere presenti nel polimero fuso. Dopo questa prima fase il campione è stato sottoposto a quenching fino ad una temperatura di 45°C ed è stata seguita l'evoluzione temporale della cristallizzazione a tale temperatura.

I risultati di tali prove, relativi ai compositi contenenti 0.4% in peso di particelle solide sono riportati in Figura 21. Per analizzare i

risultati riportati bisogna tenere presente, innanzitutto, che sull'asse dei tempi l'istante zero corrisponde all'istante in cui la temperatura del campione sotto analisi raggiunge i 45°C. Inoltre bisogna tener presente che le curve di cristallizzazione sono state traslate sull'asse del flusso termico in funzione della capacità dell'agente nucleante di influenzare le cinetiche di cristallizzazione. Per tale motivo sull'asse delle ordinate non è riportata la scala, dal momento che si vuole dare solo un'informazione relativa e non assoluta della cinetica di cristallizzazione dei materiali sotto esame. Questa scelta permette, d'altronde, di visualizzare in maniera più immediata i risultati ottenuti. Fatte queste premesse, l'analisi della Figura 21 rivela che la presenza di uno qualunque degli agenti nucleanti nella matrice di PCL ne influenza le cinetiche di cristallizzazione, rendendole più rapide. Per alcune tipologie di agenti nucleanti, quali ad esempio l'allumina, l'effetto è blando ma per altri, quali ad esempio i nanotubi di carbonio, si ha un effetto particolarmente evidente.

L'analisi delle varie curve permette di evidenziare alcuni effetti significativi. Uno di questi è quello che si può osservare comparando le cinetiche di cristallizzazione dei due biossidi di titanio. Si tratta di particelle della stessa tipologia, caratterizzate dallo stesso trattamento superficiale [78] ma aventi dimensioni caratteristiche diverse, riportate in Tabella 4. Risulta evidente che il biossido di titanio indicato come 130F influenza le cinetiche di cristallizzazione in maniera molto più marcata rispetto a quello indicato come 230L. Questo fenomeno suggerisce un effetto delle particelle sulle cinetiche di cristallizzazione legato alle dimensioni caratteristiche dell'agente nucleante.

Un altro effetto che risulta di notevole importanza lo si può notare comparando le cinetiche di cristallizzazione dei due tipi di compositi contenenti Cloisite 30B, quello ottenuto con il processo di miscelazione standard (30B-hs) e quello ottenuto con il processo di miscelazione più blando (30B-ls). In questo caso il differente comportamento in termini di cinetiche di cristallizzazione è da attribuire al diverso grado di dispersione che è stato prodotto durante la miscelazione e quindi al diverso numero di particelle che possono agire da siti di nucleazione eterogenea per i cristalliti.

Anche la diversa interazione chimica tra la matrice polimerica e l'agente nucleante sembra influenzare le cinetiche di cristallizzazione: è il caso della Cloisite 30B e della Cloisite 93A. I due tipi di Cloisite sono caratterizzate da una diversa modifica chimica superficiale. Bisogna considerare, innanzitutto, che mentre è possibile ottenere, sotto opportune condizioni di miscelazione, l'esfoliazione della Cloisite 30B nella matrice di PCL, non è possibile fare altrettanto con la Cloisite 93A, che può essere solo intercalata [77]. Si può concludere, dunque, che il composito indicato come 30B-ls e quello indicato come 93A hanno un grado di dispersione simile nella matrice di PCL ma, essendo caratterizzati da una diversa modifica superficiale, interagiscono con essa in maniera diversa. La differenza osservata nelle cinetiche di cristallizzazione di questi due compositi sembra, dunque, imputabile alle diverse interazioni esistenti tra particelle e matrice polimerica.

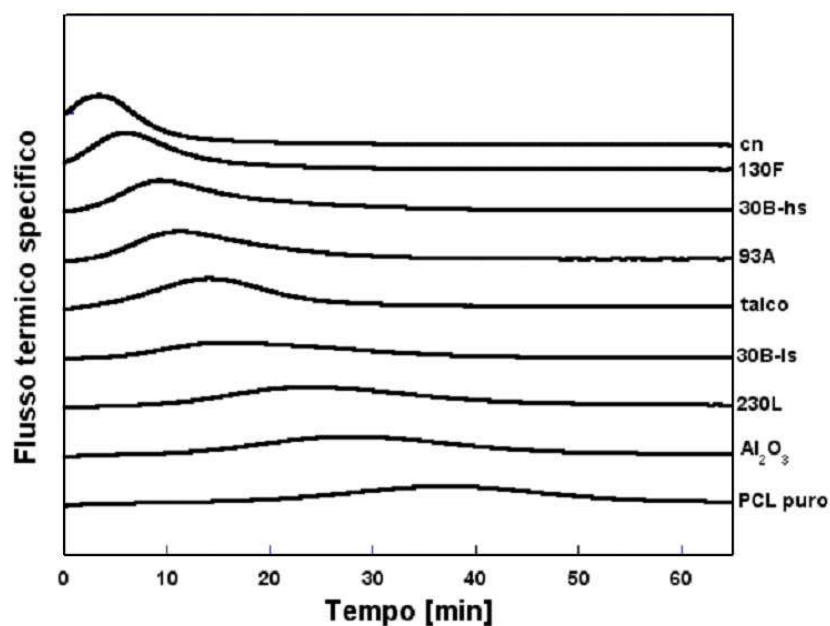


Figura 21: cristallizzazione isoterma condotta a 45°C sui compositi di PCL contenenti 0.4% in peso di particelle nucleanti

Anche la quantità di particelle presenti nella matrice polimerica ha, ovviamente, un effetto sulle cinetiche di cristallizzazione. In Figura 22 si riportano, soltanto per alcuni dei compositi, le curve di cristallizzazione per diverse percentuali di particelle nucleanti. I risultati mostrano che la diversa efficienza mostrata dai vari agenti nucleanti nell'influenzare le cinetiche di cristallizzazione (Figura 22) è una caratteristica che si conserva anche per le percentuali diverse da 0.4. L'allumina, ad esempio, mostra un effetto molto blando nell'influenzare le cinetiche di cristallizzazione, anche quando è presente al 1% in peso. I compositi 230L, talco e 30B-hs mostrano, invece, un effetto sempre più netto della quantità di particelle nucleanti sulle cinetiche di cristallizzazione, mantenendo lo stesso ordine riportato in Figura 21.

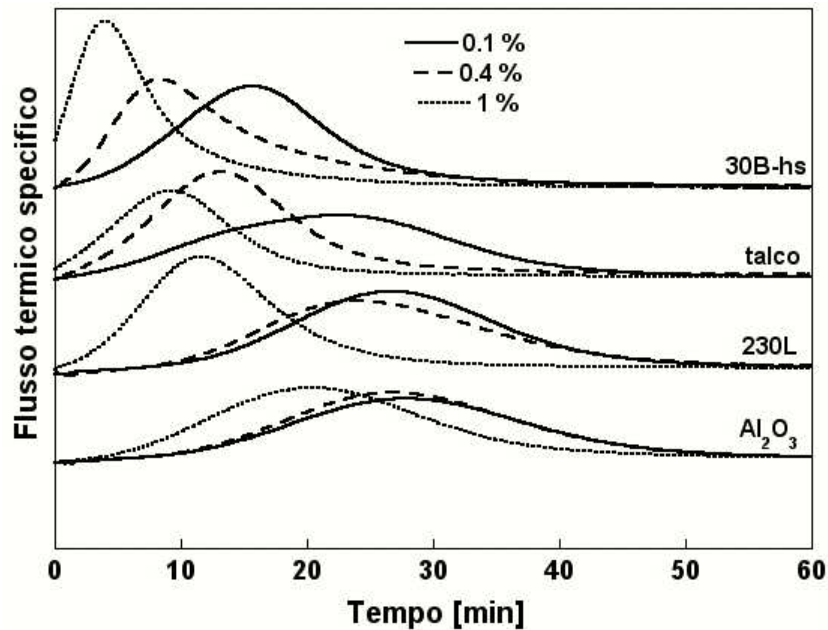


Figura 22: cristallizzazione isoterma condotta a 45°C su alcuni dei compositi di PCL contenenti diverse quantità di particelle nucleanti

5.5. PROVE DI ESPANSIONE

I compositi realizzati come descritto nel paragrafo 5.3 sono stati espansi utilizzando il sistema di espansione discontinuo illustrato nel paragrafo 3.4 e con le procedure illustrate nel paragrafo 4.2. Lo scopo principale di queste prove è stato quello di verificare l'effetto delle particelle utilizzate come nucleanti di celle e verificare se, eventualmente, vi fosse una qualche relazione nella loro azione come nucleanti per le celle e/o per i cristalliti. Dal momento che il processo di cristallizzazione influenza la fase di stabilizzazione della struttura cellulare appena formata e quest'ultima interagisce fortemente con la fase di crescita delle celle, ci si aspetta che alcune tipologie di particelle, in particolare quelle che si sono mostrate influenzare maggiormente le cinetiche di cristallizzazione, abbiano una forte influenza sul processo di espansione globale.

Le prove di espansione effettuate su questi materiali sono state condotte a velocità di espansione relativamente basse. Il motivo di questa scelta è da legare all'influenza che la velocità di espansione ha sulla nucleazione delle celle: all'aumentare della velocità di nucleazione, infatti, si ha un aumento della numerosità di celle. Quindi una bassa velocità di espansione permette di verificare la capacità dei vari filler di agire come nucleante di celle limitando al minimo l'effetto che la velocità di espansione ha sulla nucleazione delle celle.

5.5.1. Effetto della quantità di agenti nucleante

Se si considera l'influenza degli agenti nucleanti sulle cinetiche di cristallizzazione, mostrata nel paragrafo precedente, e l'importanza che il processo di cristallizzazione ha sulla fase di crescita e stabilizzazione della struttura cellulare, non è difficile aspettarsi una forte dipendenza della densità degli espansi in funzione della capacità dei filler di influenzare le cinetiche di cristallizzazione. Infatti, a parità di condizioni di espansione, una cinetica di cristallizzazione più rapida potrebbe ridurre la capacità della matrice polimerica di elongarsi, bloccando il processo di crescita delle celle prima che si sia raggiunta la densità minima possibile per il sistema in esame o, addirittura, bloccandolo prima che esso possa partire.

Al fine di verificare questi effetti, i compositi preparati in precedenza sono stati sottoposti al processo di espansione, utilizzando il PCL puro come elemento di confronto. I risultati, in termini di densità, degli espansi di PCL prodotti con azoto ad una temperatura di espansione di 47.5°C, con una pressione di saturazione di 125 bar ed una velocità di espansione di 220 bar/s sono riportati in Figura 23. L'elemento di riferimento è rappresentato dalla densità del PCL puro

(indicato in figura, allo scopo di semplificare la lettura del grafico, come il campione contenente lo 0 % in peso di filler) che è stata riportata con la relativa fascia dell'errore sperimentale, valutato ripetendo il test di espansione nelle medesime condizioni 5 volte. L'analisi dei risultati riportati permette di visualizzare tre diversi comportamenti. La prima tipologia di comportamento è relativa ai compositi contenenti agenti nucleanti che non hanno influenza sulla densità finale degli espansi, indipendentemente dalla loro concentrazione. Questi espansi hanno, infatti, valori di densità che entrano nella fascia di densità del PCL puro, indipendentemente dalla concentrazione. La seconda tipologia di comportamento è rappresentata dai compositi contenenti agenti nucleanti che permettono di osservare un aumento di densità con l'aumentare della concentrazione. In realtà fino allo 0.4% in peso di filler non si notano aumenti significativi della densità, mentre per percentuali superiori allo 0.4% l'incremento di densità comincia ad essere apprezzabile. La terza tipologia, infine, è rappresentata dai compositi contenenti biossido di titanio 130F e nanotubi come agenti nucleanti. In questo caso la presenza anche solo dello 0.1% in peso di filler blocca in maniera prematura la crescita delle celle, incrementando in maniera significativa la densità. La presenza di nanotubi in concentrazione superiore allo 0.4% in peso, addirittura, non permette al processo di crescita delle celle di cominciare, fornendo campioni non espansi la cui densità è pari proprio a quella del PCL puro di partenza.

Se si confrontano le densità degli espansi (Figura 23) con le cinetiche di cristallizzazione dei relativi compositi (Figura 21 e Figura 22) si nota che esiste una stretta relazione tra densità finale e cinetiche

di cristallizzazione. Questo fenomeno rivela l'importanza della cristallizzazione nel processo di espansione. Infatti dai dati di densità è evidente che i compositi aventi cinetiche di cristallizzazione più rapide sono anche quelli che, a parità di tutti gli altri parametri di processo, hanno una fase di crescita delle celle ridotta. Si deduce, a questo punto, l'importanza di scegliere in maniera opportuna i tempi caratteristici del processo di espansione rispetto a quelli di cristallizzazione tenendo presente che la cristallizzazione è un fenomeno dipendente non solo dal raffreddamento del sistema in espansione ma anche dalla variazione di concentrazione di gas nella matrice polimerica e dallo stiro imposto alle macromolecole dalla crescita delle celle.

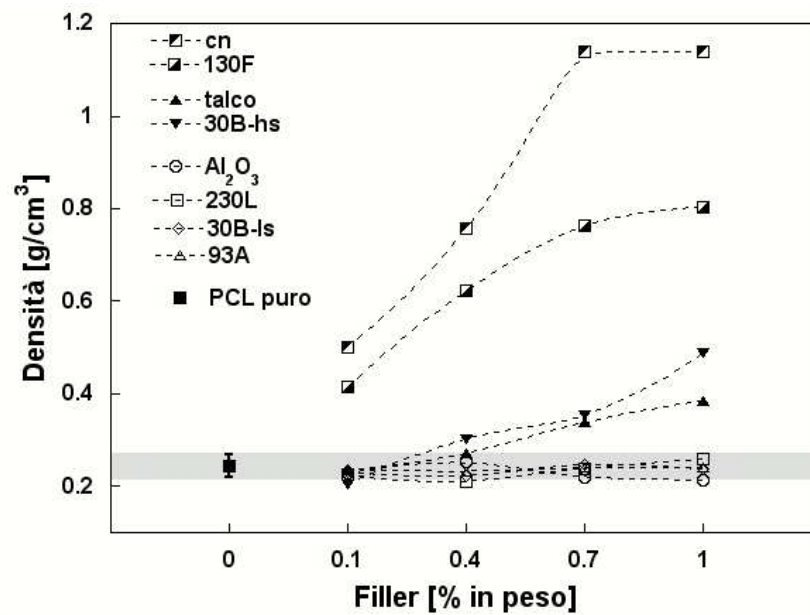


Figura 23: effetto della percentuale di filler sulla densità degli espansi di PCL prodotti con N₂ nelle seguenti condizioni: $T_{foam}=47.5^{\circ}\text{C}$, $P_{sat}=125\text{bar}$, $\Delta\dot{P}=220\text{bar/s}$

L'interazione tra i tempi caratteristici delle cinetiche di cristallizzazione e del processo di espansione dei sistemi oggetto di

indagine nel presente lavoro è stata verificata variando la temperatura di espansione (da 46.5°C fino a 51°C) e mantenendo costanti tutti gli altri parametri del processo. Ciò ha permesso di variare il rapporto tra i tempi caratteristici dei due processi, quello di cristallizzazione e quello di crescita e stabilizzazione delle celle. I risultati delle prove effettuate, in termini di densità degli espansi, sono riportati in Figura 24, per tre compositi che presentano comportamenti differenti: il composito basato sul biossido di titanio 230L, che presenta un'influenza poco significativa sulle cinetiche di cristallizzazione, ha una densità simile al PCL puro espanso nelle stesse condizioni, indipendentemente dalla concentrazione e dalla temperatura di espansione; il composito basato sulla cloisite 30B esfoliata presenta, invece, densità alte quando la temperatura di espansione è pari a 46.5°C (tranne per il composito contenente solo 0.1% in peso di filler) ma si può osservare una riduzione della densità all'aumentare della temperatura di espansione, per tutte le percentuali indagate; anche il composito basato sul biossido di titanio 130F presenta lo stesso tipo di andamento. In questi ultimi due casi si può osservare che l'aumento della temperatura di espansione rende il processo di cristallizzazione più lento rispetto a quello di crescita delle celle, permettendo di ottenere espansi con una densità che va diminuendo all'aumentare della temperatura di espansione.

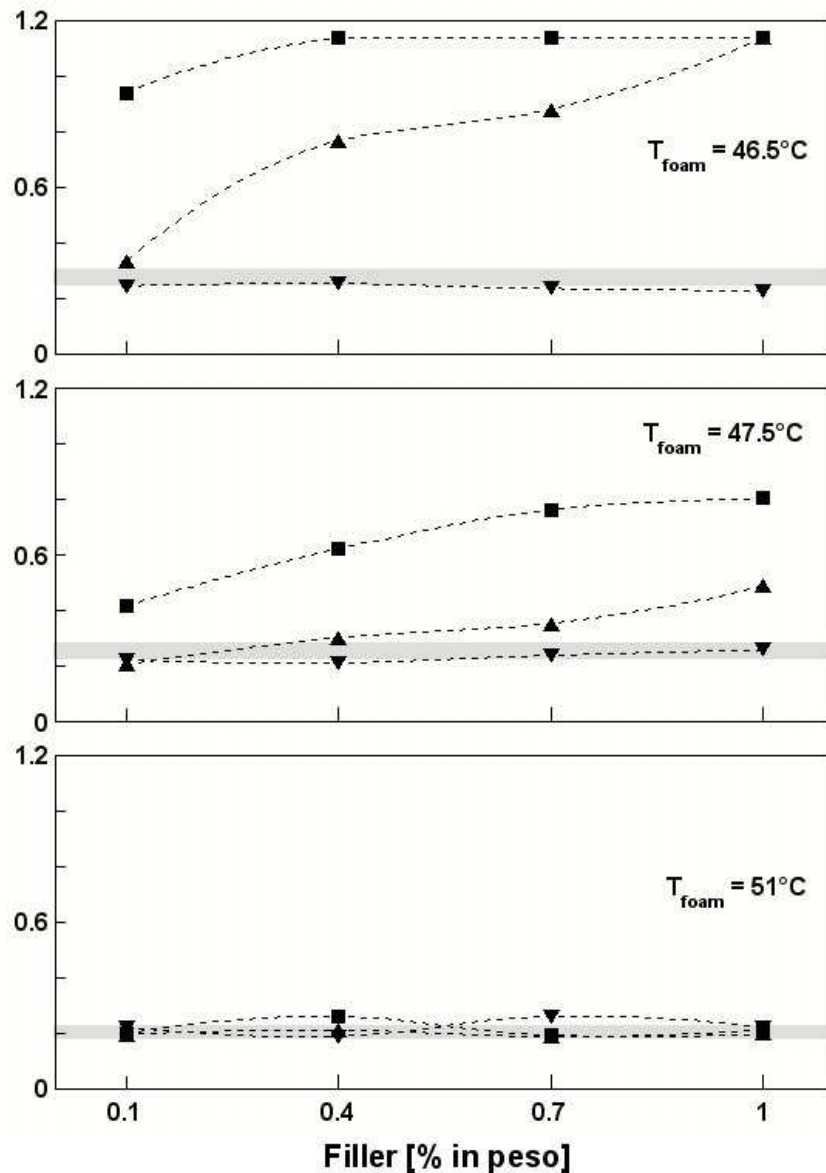


Figura 24: effetto della temperatura di espansione sulla densità degli espansi per tre compositi: 230L (▼), 30B-hs (▲), 130F (■).

L'analisi delle densità degli espansi porta a concludere che le cinetiche di cristallizzazione hanno un'effettiva influenza sulla densità degli espansi e, quindi, sul processo di crescita e stabilizzazione della struttura cellulare. L'effetto è legato al tipo di agente nucleante ed alla sua concentrazione ma il meccanismo termodinamico che sta alla base

di tale effetto è legato alla relazione tra i tempi caratteristici del processo di cristallizzazione e di quello di crescita delle celle.

L'effetto dei vari agenti nucleanti sulla nucleazione delle celle è riportato in Figura 25 e Figura 26 per due diverse temperature di espansione, 45 e 47.5°C rispettivamente. Il numero di celle è calcolato in riferimento al volume iniziale del campione non espanso. Il comportamento dei vari compositi è, anche in questo caso, confrontato con quello del PCL puro, riportato come il campione contenente lo 0% in peso di filler per rendere più rapida la lettura del grafico. Differentemente da quanto riportato da alcuni autori per diversi sistemi polimero-agente nucleante, nel caso in esame non si osserva un incremento del numero di celle di diversi ordini di grandezza, per nessuna delle due temperature di espansione utilizzate. In particolare, per i campioni espansi a 45°C la numerosità di celle più elevata, relativa al campione contenente lo 0.1% in peso di Cloisite 30B esfoliata, è solo un ordine di grandezza più alta rispetto a quella del PCL puro. Gli altri campioni presentano densità simili a quelle del PCL puro. Per alcuni compositi all'aumentare della concentrazione di agente nucleante non è più possibile avere informazioni morfologiche a causa della scarsa o addirittura inesistente espansione, causata dalla prematura occorrenza della cristallizzazione che non permette la crescita dei nuclei delle celle. I campioni espansi, invece, a 47.5°C non presentano differenze apprezzabili, tranne quelli contenenti Cloisite 30B esfoliata e biossido di titanio 130F per i quali è possibile osservare un leggero incremento del numero finale di celle. Sebbene questi due tipi di agente nucleante mostrino una numerosità di celle simile, essi hanno una densità sensibilmente diversa come è possibile osservare

comparando le micrografie riportate in Figura 27 con i dati riportati in Figura 23. In Figura 27 l'espanso di PCL puro può essere utilizzato come elemento di confronto. La micrografia dell'espanso relativo al composito 30B-hs mostra una struttura ben espansa con dimensioni medie delle celle simili a quelle riscontrabili nella struttura del PCL puro. In realtà questi due espansi mostrano densità simili (si veda Figura 23) e numerosità di celle di poco differenti (si veda Figura 26). Il confronto con la struttura dell'espanso di PCL contenente biossido di titanio 130F rivela, invece, una struttura molto compatta con celle molto piccole ed, evidentemente, poco cresciute a causa dell'occorrenza prematura della cristallizzazione. Ciò spiega il valore particolarmente elevato della densità degli espansi contenenti questo tipo di agente nucleante.

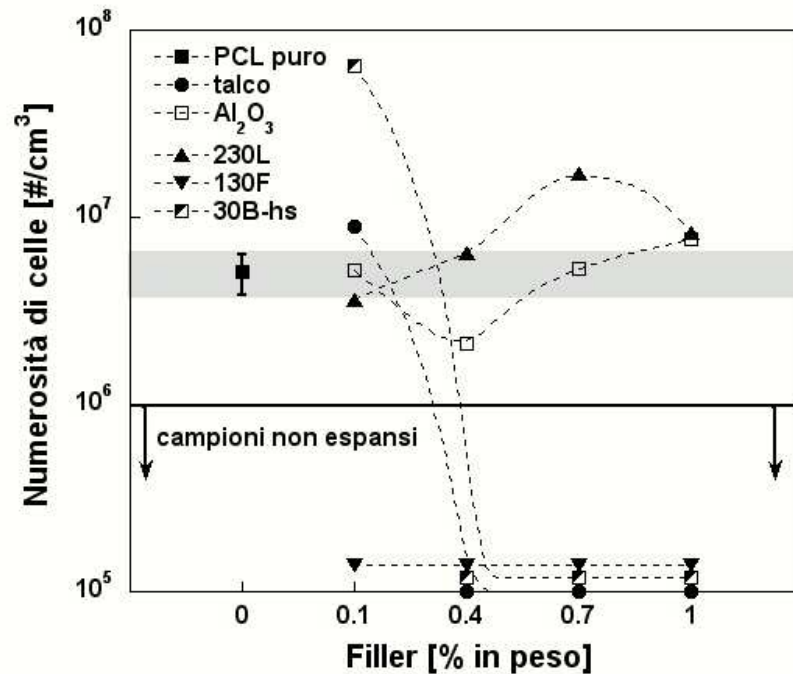


Figura 25: numerosità di celle per i compositi di PCL espansi con N₂ nelle seguenti condizioni: $T_{foam} = 45^{\circ}\text{C}$, $P_{sat} = 125\text{bar}$, $\Delta P = 220\text{bar/s}$

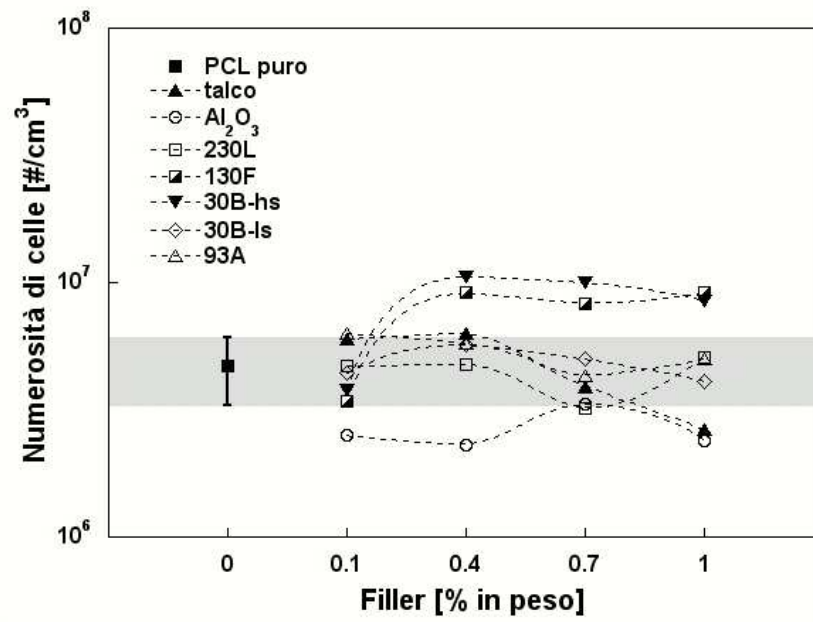


Figura 26: numerosità di celle per i compositi di PCL espansi con N₂ nella seguenti condizioni: $T_{foam} = 47.5^{\circ}\text{C}$, $P_{sat} = 125\text{bar}$, $\Delta\dot{P} = 220\text{bar/s}$

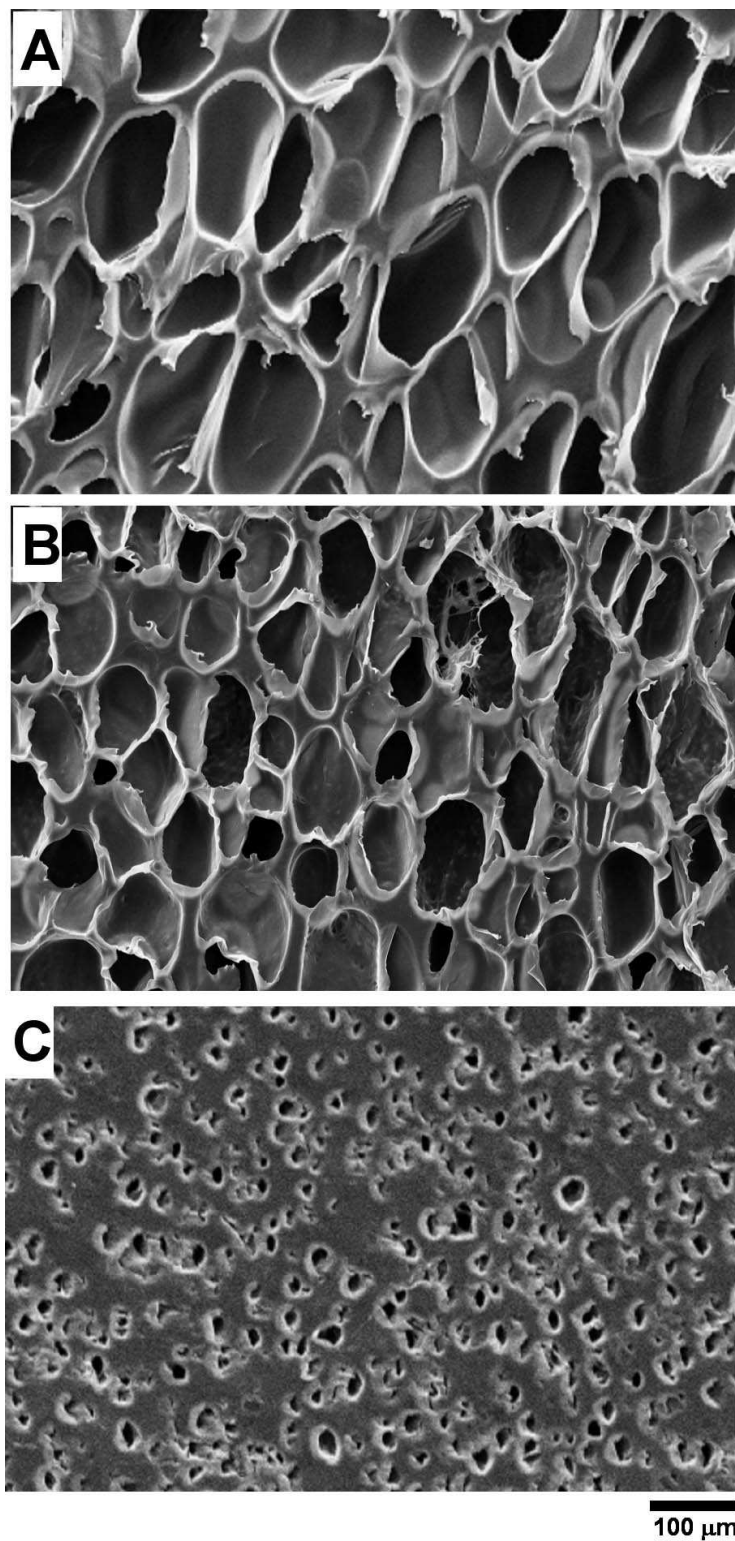


Figura 27: micrografie del PCL puro (A), del composito 30B-hs (B) e del composito 130F (C), contenuti lo 0.4% in peso dei rispettivi agenti nucleanti ed espansi a 47.5°C

Le similitudini osservate in precedenza tra il processo di cristallizzazione e la densità finale degli espansi non sono riscontrabili nel caso della numerosità di celle. Ciò conferma che la nucleazione di cristalliti e quella di celle sono due fenomeni che vengono influenzati in maniera differente da eventuali agenti nucleanti presenti nella matrice polimerica: un filler che influenza in maniera sensibile la formazione di cristalliti potrebbe non avere effetto sulla nucleazione delle celle e viceversa. In realtà, l'analisi dei dati ci porta a concludere che tutti i nucleanti utilizzati sembrano avere un effetto molto più importante sulla nucleazione dei cristalliti che sulla nucleazione delle celle.

5.5.2. Effetto della temperatura di espansione

Nel paragrafo precedente è stata messo in evidenza il ruolo che la quantità di agente nucleante può avere, attraverso l'influenza sul processo di cristallizzazione, sulle caratteristiche finali di un espanso. Si è accennato, inoltre, al ruolo che la temperatura può avere nell'influenzare i tempi caratteristici delle cinetiche di cristallizzazione rispetto ai processi di crescita e stabilizzazione della struttura cellulare. Vista l'importanza di questo fenomeno, nel presente paragrafo saranno presentati i risultati di ulteriori prove fatte per verificarne l'effetto della temperatura anche sulla numerosità cellulare.

L'andamento della numerosità di celle e della densità degli espansi di PCL puro al variare della temperatura di espansione sono riportati in Figura 28. I campioni in oggetto sono stati espansi utilizzando una pressione di saturazione di 125 bar ed una velocità di espansione di 220 bar/s. Nella stessa figura sono riportati anche gli andamenti della numerosità di celle e della densità per alcuni compositi

contenenti lo 0.4% in peso di agente nucleante, espansi nelle stesse condizioni. Il confronto tra le caratteristiche dei campioni di PCL puro e di quelli caricati mette in evidenza che la temperatura di espansione ha un ruolo alquanto marginale nell'influenzare le caratteristiche del PCL puro ma la stessa cosa non si può dire per i campioni in cui sono presenti gli agenti nucleanti. Per questi sistemi, infatti si può osservare che espandendo a temperature relativamente basse o relativamente alte si ottiene un significativo incremento del numero di celle rispetto al PCL puro; per temperature intermedie, invece, l'effetto delle cariche come nucleanti di celle sembra essere mascherato. A temperature più basse di 46.5°C e più alte di 51°C i fenomeni di occorrenza della cristallizzazione e della coalescenza tra celle adiacenti, rispettivamente, non permettono di trarre indicazioni significative ai fini dell'analisi che si sta conducendo. Per questo motivo non è stato possibile allargare la finestra di temperature in cui poter indagare questo fenomeno.

La spiegazione dell'effetto appena descritto può essere trovata nelle interazioni reciproche esistenti tra particelle che fungono da agenti nucleanti, catene polimeriche e molecole di gas e nell'influenza che la temperatura ha su tali interazioni. Per spiegare tale fenomeno, cominciamo col considerare l'espansione a temperature relativamente basse. In questo caso la presenza di agenti nucleanti che, come visto in precedenza (Figura 21), accelerano le cinetiche di cristallizzazione, porterà alla formazione di cristalliti ancora prima che il processo di espansione abbia luogo. La nucleazione dei cristalliti avverrà, prevalentemente, sulle particelle presenti nel fuso dal momento che queste forniscono siti sui quali è più bassa la barriera energetica da superare per la formazione di nuclei di cristalli. Nell'istante in cui

avviene l'espansione, le particelle solide non potranno, quindi, svolgere il ruolo di siti di nucleazione eterogenea per le bolle. La presenza dei cristalliti precedentemente formatisi, però, fornirà dei punti di nucleazione eterogenea (il nucleo del cristallo è una fase solida rispetto al fuso che lo circonda). Questo fenomeno spiega l'incremento della densità di celle che si riscontra a basse temperature di espansione (Figura 28a) per i polimeri caricati con particelle ed è supportato dall'aumento di densità che si riscontra (Figura 28b) a basse temperature per questi sistemi, indice dell'influenza che le particelle solide presenti nella matrice hanno sulla formazione dei cristalliti e sulle successive cinetiche di cristallizzazione.

Quando le temperature sono relativamente alte, invece, non si ha la formazione di cristalliti, neanche sulle particelle presenti nella matrice che potrebbero fungere da siti di nucleazione eterogenea. Questo fenomeno è confermato dai dati presentati in Figura 28b e da quelli presentati in Figura 24 sull'effetto della temperatura sulle cinetiche di cristallizzazione dei compositi. Quello che avviene durante l'espansione, dunque, è che le particelle solide presenti nella matrice polimerica fungono da siti di nucleazione eterogenea per i nuclei delle celle in formazione. In questo caso, dunque, l'aumento della densità di celle riscontrato nei compositi è da imputare all'effettivo ruolo delle particelle come agenti nucleanti per le celle.

Per temperature intermedie, invece, in cui non si nota differenza in termini di densità di celle (Figura 28a), la formazione dei cristalliti è probabilmente già innescata ma si trova ancora in uno stadio troppo prematuro per assicurare la presenza di superfici su cui la nucleazione eterogenea è energeticamente favorita rispetto a quella omogenea. In

questa situazione, dunque, le particelle presenti nel fuso fungono da siti di nucleazione eterogenea per i cristalli ma i nuclei di cristalli che si stanno formando non favoriscono la nucleazione eterogenea di celle. Questo fenomeno fa in modo che la nucleazione di celle avvenga in maniera omogenea e ciò spiega la similitudine, in termini di densità di celle, riscontrata a temperature intermedie tra compositi e PCL puro.

In Figura 29 si riportano alcune immagini delle strutture degli espansi esaminate in Figura 28 che mettono in evidenza come al variare della temperatura di espansione alcuni tipi di cariche influenzano la densità e la morfologia

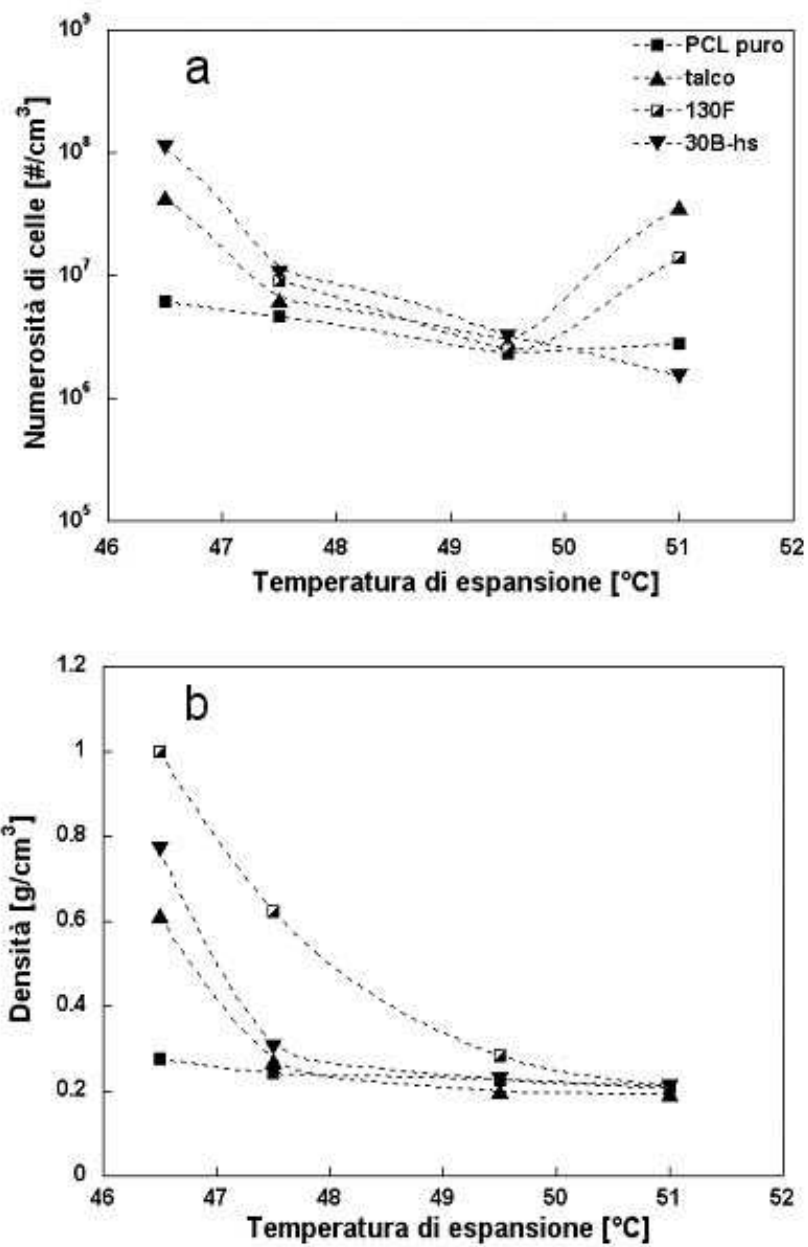


Figura 28: effetto della temperatura di espansione sulle numerosità di celle e sulla densità degli espansi per alcuni dei compositi contenenti 0.4% in peso di agente nucleante ed espansi utilizzando $P_{sat}=125\text{bar}$, $\Delta\dot{P}=220\text{bar/s}$

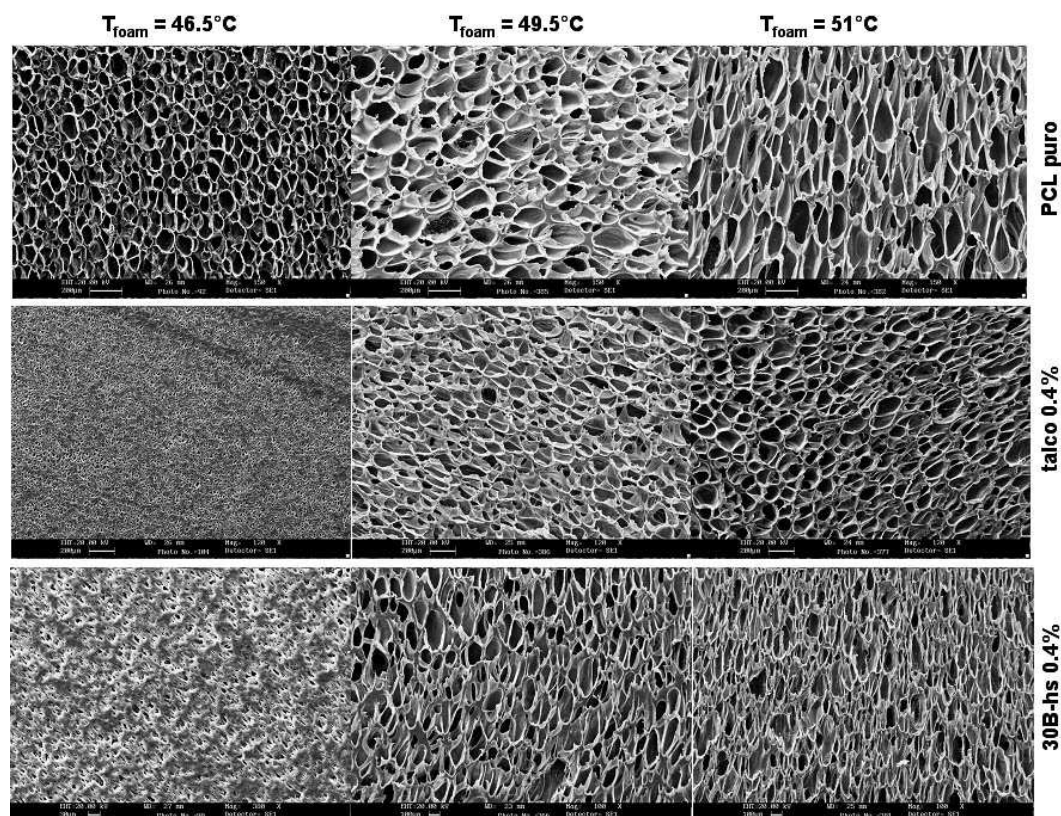


Figura 29: micrografie dei campioni di campioni di PCL puro, caricato con talco e Cloisite 30B allo 0.4% in peso, espansi a diverse temperature.

5.5.3. Effetto del tipo di agente espandente

I risultati ottenuti fino a questo punto con il sistema PCL/N₂ ci hanno dato la possibilità di studiare l'influenza che ognuna delle variabili di processo ha nella determinazione delle caratteristiche finali degli espansi e il ruolo che gli eventuali agenti nucleanti presenti nella matrice possono avere nel fenomeno di nucleazione di cristalli e/o nucleazione di bolle al variare dei parametri del processo.

Dal punto di vista applicativo, però, uno degli agenti espandenti maggiormente utilizzati nell'industria dei polimeri espansi è l'anidride carbonica. Questo tipo di agente espandente è caratterizzato da una grossa capacità di plasticizzazione nei confronti della matrice

polimerica, cosa che permette di ridurre le temperature di processo. Al fine di generalizzare i risultati ottenuti nei paragrafi precedenti, nel presente lavoro si è quindi proceduto ad individuare l'effetto dell'anidride carbonica sul processo di espansione e sulle caratteristiche finali degli espansi prodotti con essa.

In letteratura sono presenti lavori che analizzano il processo di espansione del PCL quando si utilizzano azoto, anidride carbonica e miscele di questi due gas come agenti espandenti [65]. Alcuni risultati mostrano che, a causa delle differenti interazioni dei differenti gas con il polimero fuso, è possibile ottenere espansi con densità e caratteristiche morfologiche alquanto differenti. In particolare, l'utilizzo di anidride carbonica come agente espandente permette di ottenere espansi di PCL caratterizzati da densità molto basse ma dimensioni medie delle celle alquanto elevate; l'utilizzo di azoto, invece, permette di ottenere morfologie caratterizzate da celle più piccole alle quali corrispondono, però, densità più elevate [65].

A partire da questi risultati, nel presente lavoro si è proceduto all'espansione del PCL caricato con i vari filler riportati in Tabella 4 con l'obiettivo di valutare le eventuali influenze che questo tipo di gas, caratterizzato da una differente polarità e da una differente capacità plasticizzante rispetto all'azoto, potesse avere sulle caratteristiche finali degli espansi. I materiali sottoposti al processo di espansione con l'anidride carbonica sono quelli preparati al paragrafo 5.3. Anche in questo caso sono state rispettate le procedure di prova illustrate in precedenza per le varie fasi del processo. In particolare, il raffreddamento dalla temperatura di saturazione del gas nel fuso (82°C) alla temperatura di espansione (30°C) è riportato in Figura 30.

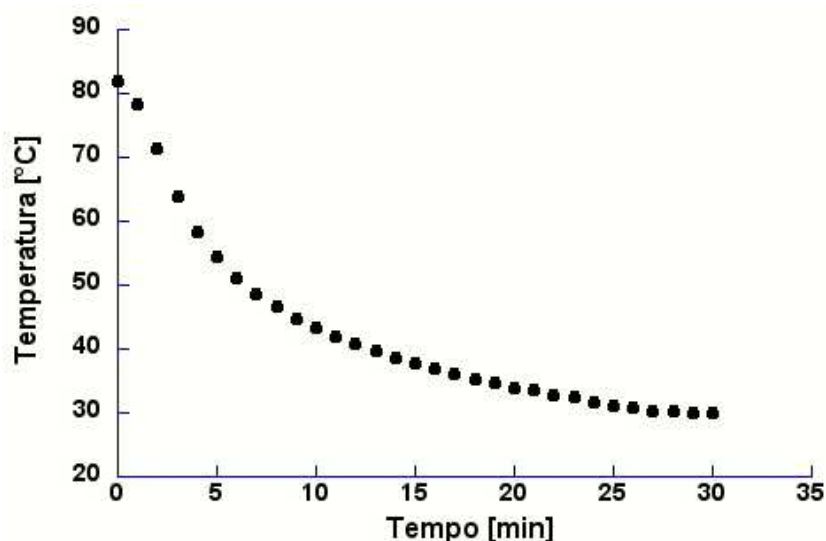


Figura 30: curva di raffreddamento dalla temperatura di saturazione a quelle di espansione, per il sistema PCL/CO₂

L'utilizzo di anidride carbonica come agente espandente per il PCL trasla, ovviamente, le temperature di processo verso valori più bassi rispetto a quanto visto nel caso dell'utilizzo di azoto, a causa del suo maggiore potere plasticizzante.

Tutti i campioni sono stati espansi nelle medesime condizioni di processo: $T_{foam} = 30^{\circ}\text{C}$; $P_{sat} = 65\text{bar}$; $\Delta\dot{P} = 160\text{bar/s}$ e sono stati analizzati in termini di densità e di caratteristiche morfologiche con le stesse procedure utilizzate nel caso dei campioni espansi con azoto. Nel caso del PCL espanso con anidride carbonica, però, bisogna tenere in considerazione la diffusione del gas attraverso l'espanso nel tempo. In altri termini il campione espanso è soggetto ad una variazione di densità nel tempo a causa della diffusione dell'anidride carbonica rimasta intrappolata nelle celle. In Figura 31 si riporta, a titolo esemplificativo, la variazione percentuale di peso nel tempo per alcuni campioni di PCL espanso (in particolare quello puro e due campioni

contenenti lo 0.4% in peso di agenti nucleanti). Queste misure sono indicative della quantità di gas che ogni espanso perde nel tempo attraverso la sua superficie. I campioni sono stati pesati subito dopo l'espansione, a 48 ore di distanza dall'espansione e, infine, dopo 168 ore.

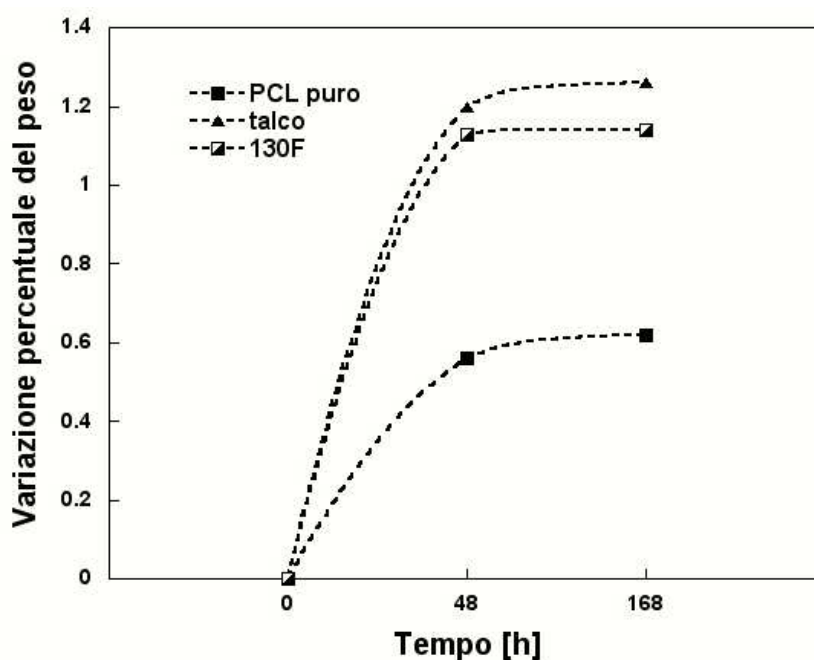


Figura 31: variazione percentuale di peso nel tempo di alcuni campioni di PCL espansi con anidride carbonica

Per effettuare le misure riportate in Figura 31 è stata utilizzata una bilancia Mettler Toledo avente una precisione di 0.1mg. La variazione di peso più consistente si osserva nelle prime 48 ore e gli espansi contenenti agenti nucleanti presentano, in generale, una maggiore perdita di gas nel tempo. Questo comportamento è legato, probabilmente, alla maggiore quantità di gas che rimane intrappolata durante l'espansione nel campione in cui sono presenti particelle nanometriche o micrometriche, a causa della maggiore tortuosità del

sistema. Le misure di densità e le caratterizzazioni morfologiche che saranno riportate in seguito sono, quindi, state effettuate sui campioni espansi da almeno 48 ore. In particolare, la correzione apportata per tenere in considerazione l'influenza del rapporto di espansione sulla numerosità di celle (equazione 31) è stata riferita alla densità dei campioni espansi da almeno 48 ore.

L'effetto dei filler sulla densità degli espansi prodotti con azoto, ad una temperatura di espansione di 51°C, e anidride carbonica, ad una temperatura di espansione a 30°C, è riportato in Figura 32. I dati sono relativi a campioni contenenti lo 0.4% in peso di agenti nucleanti. Tutti i campioni espansi con anidride carbonica presentano densità più basse rispetto ai relativi campioni espansi con azoto. Questo comportamento rivela che, quando si è in presenza di anidride carbonica, la plasticizzazione indotta alla matrice polimerica nelle condizioni di processo non permette che avvenga la cristallizzazione della struttura durante o prima del processo di crescita delle celle. Tale comportamento non si riscontra, però, per il composito contenente nanotubi di carbonio, la cui densità relativamente alta (non riportata in grafico), indica che l'incremento dato da questo tipo di agente nucleante alle cinetiche di cristallizzazione è consistente nelle condizioni di espansione utilizzate. La riduzione delle densità degli espansi di PCL prodotti utilizzando CO₂, invece che N₂, può essere spiegata tenendo in considerazione la maggiore solubilità che l'anidride carbonica ha all'interno della matrice di PCL. Il fenomeno della riduzione di densità dell'espanso è, infatti, strettamente legato alla quantità di gas che è disponibile all'interno della matrice polimerica per accrescere le celle: ad una maggiore disponibilità di gas

corrisponde una maggiore crescita delle celle e, di conseguenza, una più marcata riduzione di densità, indipendentemente dalla morfologia finale dell'espanso (celle piccole e ben distribuite oppure celle di grosse dimensioni e distribuite in maniera random).

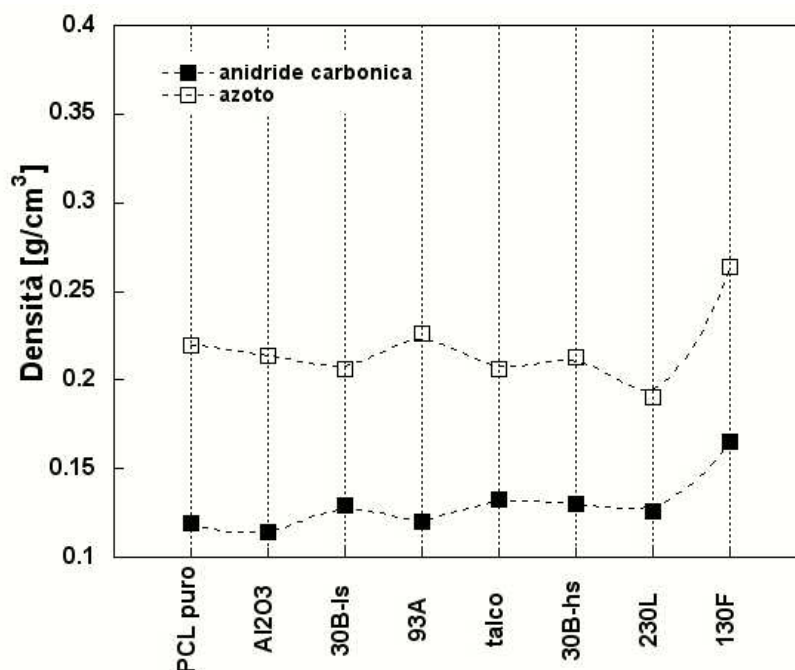


Figura 32: effetto dei vari filler sulla densità per campioni espansi con azoto a 51°C e anidride carbonica a 30°C

Per quanto riguarda, invece, il confronto in termini di numerosità cellulare, i dati sono riportati in Figura 33. Se si considera l'effetto dei due gas sulla densità di celle del polimero puro, senza presenza di agenti nucleanti, si può osservare una differenza di circa un ordine di grandezza. I risultati mostrano, inoltre, che la capacità nucleante dei vari filler, tranne che per i due biossidi di titanio, risulta ridotta dalla presenza della anidride carbonica al posto dell'azoto. Questa differenza è probabilmente da legare alla diversa interazione che si genera tra i vari componenti del sistema in espansione, vale a dire matrice polimerica, molecole di gas e particelle di agenti nucleanti. Come

riportato, infatti, dalla teoria della nucleazione eterogenea (Equazione 27), uno dei parametri fisici che hanno maggior effetto nella nucleazione è l'energia interfacciale tra le superfici interessate dal processo di nucleazione della bolla. Al variare del tipo di agente espandente varia, dunque, l'energia necessaria per la creazione di una nuova superficie in seno alla soluzione e, di conseguenza, varia la velocità di nucleazione ed il numero finale di bolle che si ritrovano nell'espanso finale.

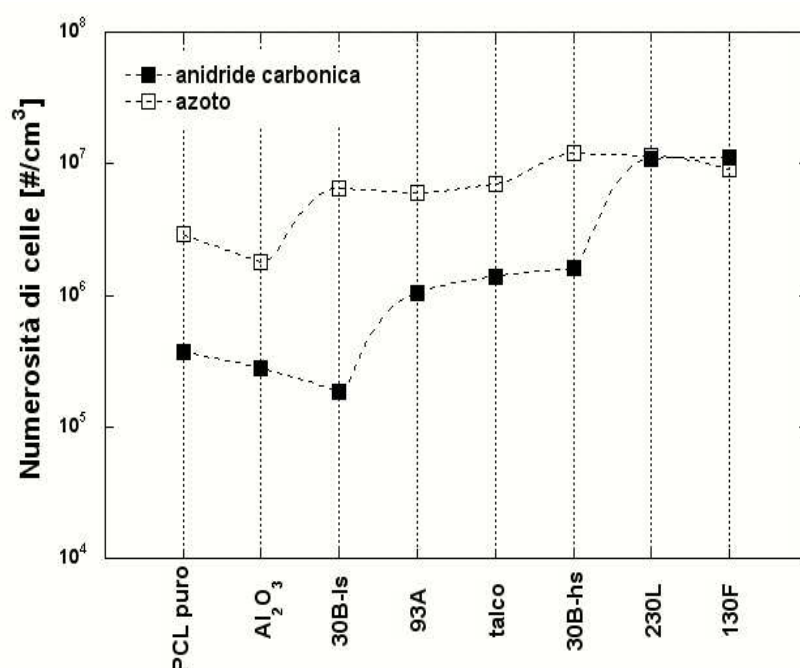


Figura 33: effetto dei vari filler sulla numerosità di celle per campioni espansi con azoto a 51°C e anidride carbonica a 30°C

I risultati riportati in Figura 32 e Figura 33 mostrano, tra le altre cose, un importante aspetto tecnologico: scegliendo in maniera opportuna il tipo di agente espandente e il tipo di agente nucleante è possibile ottenere contemporaneamente una densità bassa ed un numero di celle elevato. Nel caso particolare del nostro sistema, infatti, si può concludere che gli espansi di PCL puro ottenuti con azoto hanno

una densità che è circa il doppio rispetto a quelli ottenuti con anidride carbonica; in compenso, però, l'utilizzo di azoto permette di avere un incremento del numero di celle per unità di volume pari a circa un ordine di grandezza. Scegliendo il nucleante opportuno, uno dei due biossidi di titanio nel nostro caso, si riesca a mantenere una densità comunque bassa ed un numero di celle elevato, pari a quello ottenibile con l'azoto. In Figura 34 si riportano alcune micrografie che illustrano il differente comportamento ottenibile utilizzando anidride carbonica o azoto come agenti espandenti sul PCL puro e su quello caricato con biossido di titanio 130F. Le densità e le numerosità di celle degli espansi sono riportati in Figura 32 e Figura 33.

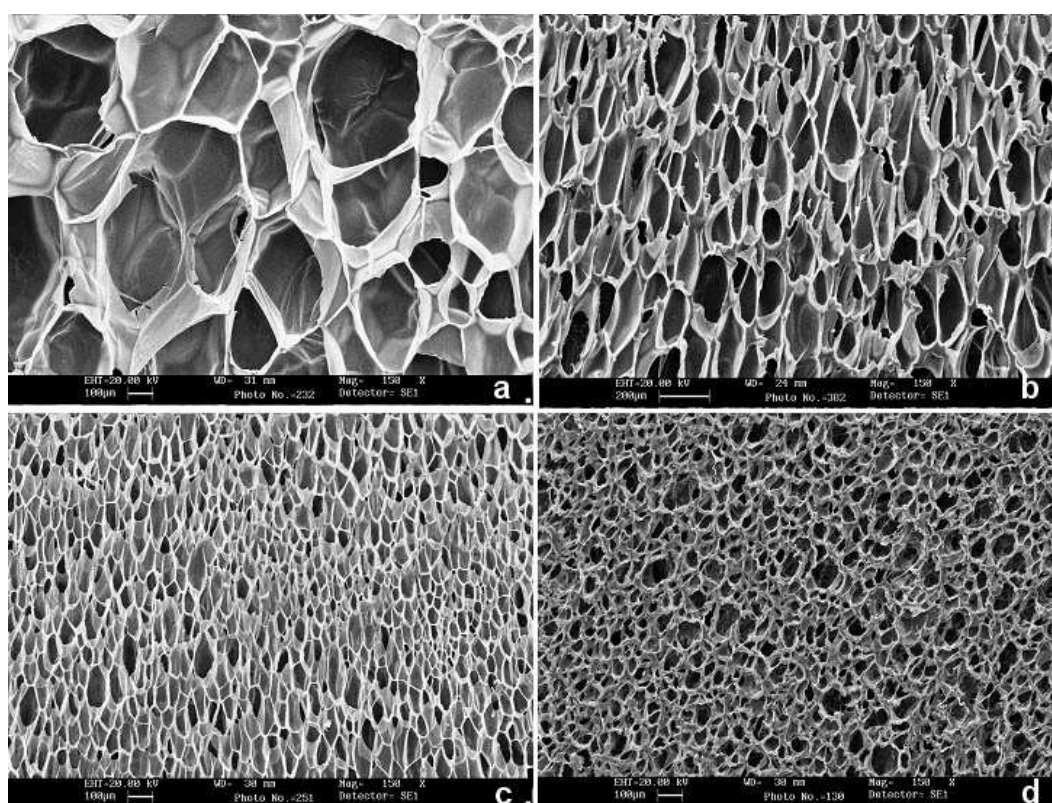


Figura 34: micrografie di espansi di PCL puro espanso con anidride carbonica a 30°C (a) e azoto a 51°C (c) e di PCL caricato con lo 0.4%

in peso di biossido di titanio 130F espansi con gli stessi gas e con le stesse temperature (b e d, rispettivamente)

5.6. CONCLUSIONI

La presenza di cariche nanometriche o micrometriche nella matrice di PCL induce, da un lato, un effetto sulle cinetiche di cristallizzazione della matrice polimerica, dall'altro, un effetto sulla nucleazione di bolle.

I vari filler utilizzati influenzano in maniera diversa le cinetiche di cristallizzazione in funzione della loro interazione fisica con la matrice polimerica, delle loro dimensioni medie e della quantità utilizzata. Questa influenza ha una relazione diretta con la densità dei materiali espansi: maggiore è l'influenza di un filler sulle cinetiche di cristallizzazione del PCL, maggiore è la densità del relativo composito espanso. In realtà, questo fenomeno è legato ad un rapporto tra i tempi caratteristici del processo di cristallizzazione e di quello di nucleazione e crescita delle bolle. Tale rapporto varia in funzione della temperatura.

L'effetto dei vari filler sulla nucleazione di bolle, invece, non ha alcuna relazione con la capacità degli stessi filler di incrementare le cinetiche di cristallizzazione. Si può notare, però, che l'influenza dei vari filler sulla densità finale di bolle è funzione della temperatura di espansione. Il motivo anche in questo caso è da ricercare nella relazione esistente tra i tempi caratteristici del processo di cristallizzazione e di quello di espansione. Infatti, a seconda della temperatura di espansione le particelle di filler possono agire come siti di nucleazione eterogenea per i cristalliti e/o per le bolle.

Infine è stato trovato che scegliendo in maniera opportuna l'agente espandente e il filler da utilizzare come agente nucleante è

possibile ottenere strutture espanse caratterizzate da morfologie e densità ottimali per le esigenze applicative.

BIBLIOGRAFIA

1. Lee S.T., *Foam extrusion – principles and practice*, CRC press, London (2000)
2. www.bccresearch.com
3. Klempner D., Sendjarevic V., *Polymeric foams and foam technology*, Hanser Gardner Publications, Munich (2004)
4. Blander M., Katz J.L., *AIChE J.*, **21**, 833 (1975)
5. Volmer M., Weber A., *Phys. Chem.*, **119**, 227 (1926)
6. Frenkel J., *Kinetic theory of liquids*, Oxford Univeristy Press (1955)
7. Abraham F.F., *Homogeneous Nucleation*, Academic Press, New York (1974)
8. Skripov, V.P., *Metastable Liquids*, John Wiley & Sons, New York (1974)
9. Kagan Y., *Russ. J. Phys. Chem.*, **34**, 42 (1960)
10. Katz J.L., Saltsburg H., Reiss H., *J. Coll. Interf. Sci.*, **21**, 560 (1966)
11. Katz J.L., Blander M., *J. Coll. Interf. Sci.*, **42**, 496 (1973)
12. Katz L.J., *J. Stat. Phys.*, **2**, 137 (1970)
13. Han J.H., Han C.D., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28**, 743 (1990)
14. Colton J.S., *The nucleation of microcellular thermoplastic foam*, PhD Thesis, Mechanical Engineering, MIT (1985)

15. Kumar V., *Colloids Surf. A*, **263**, 336 (2005)
16. Colton J.S., Suh N.P., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485, (1987)
17. Goel S.K., Beckman E.J., *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994)
18. Russel K.C., *Adv. Colloids Interf. Sci.*, **13**, nr. 3 e 4 (1980)
19. Lee J.G., Flumerfelt R. W., *J. Colloids Interf. Sci.*, **184**, 335 (1996)
20. Li H., Leung S.N., Park C.B., *The consequences of approximating the classical nucleation theory in simulation of polymer foaming process*, Antec 2005
21. Colton J.S., Suh N.P., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485 (1987)
22. Colton J.S., Suh N.P., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 493 (1987)
23. Ramesh N.S., Rasmussen D.H., Campbell G.A., *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1685 (1994)
24. Ramesh N.S., Rasmussen D.H., Campbell G.A., *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1698 (1994)
25. Lee L.J., Zeng C., Cao X., Han X., Shen J., Xu G., *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2344 (2005).
26. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 6th series, **34**, 94 (1917)
27. Epstein P.S., Plesset M.S., *J. Chem. Phys.* **18**, 1505 (1950)
28. Scriven L.E., *Chem. Eng. Sci.* **10**, 1 (1959)
29. Street J.R., *Tran. Soc. Rheol.*, **12**, 110 (1968)
30. Street J.R., Fricke A.L., Reiss L.P., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 54 (1971)
31. Villamizar C.A., Han C.D., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 699 (1978)
32. Han C. D., Yoo J.J., *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 518 (1981)
33. Amon M., Denson C.D., *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1026 (1984)
34. Amon M., Denson C.D., *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 255 (1986)

35. Arefmanesh A. Advani S., *Rheol. Acta*, **30**, 274 (1991)
36. Ramesh N.S., Campbell G.A., Rasmussen D.H., *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1657 (1991)
37. Lee S.T., Ramesh N.M., *Adv. Polym. Tech.*, **15**, 297 (1996)
38. Lee S.T., Ramesh N.M., Campbell G.A., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2477 (1996)
39. Shafi M.A., Lee J.G., Flumerfelt R.W., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1950 (1996)
40. Shafi M.A., Joshi K., Flumerfelt R.W., *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 635 (1997)
41. Shafi M.A., Flumerfelt R.W., *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 627 (1997)
42. Joshi K., Lee J. G., Shafi M.A., Flumerfelt R. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1353 (1998)
43. Park C.B., Baldwin D.F., Suh N.P., *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 432 (1995)
44. Park C.B., Suh N.P., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 34 (1996)
45. Xu X., Park C.B., Xu D., Pop-Iliev R., *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1378 (2003)
46. Lee J.W.S., Wang K., Park C.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 92 (2005)
47. Doroudiani S. Park C.B., Kortschot M.T., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2645 (1996)
48. Baldwin D.F., Park C.B., Suh N.P., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1437 (1996)
49. Baldwin D.F., Park C.B., Suh N.P., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1446 (1996)

50. Itoh M., Kabumoto A., *Furukawa Review*, **28**, 32 (2005)
51. Naguib H.E., Park C.B., Song S.W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6685 (2005)
52. Takada M., Tanigaki M., Ohshima M., *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1936 (2001)
53. Takada M., Ohshima M., *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 479 (2003)
54. Takada M., Hasegawa S., Ohshima M., *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 186 (2004)
55. Dai S.C., Qi F., Tanner R.I., *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 659 (2006)
56. Park C.B., Cheung L.K., *Polym. Eng. Sci.*, **1**, 659 (1997)
57. Arora K.A., Lesser A.J., McCarthy T.J., *Macromolecules*, **31**, 4614 (1998)
58. Lee K.N., Lee H.J., Kim J.H., *Polymer International*, **49**, 712 (2000)
59. Krause B., Sijbesma H.J.P., Munuklu P., van der Vegt N.F.A., Wessling M., *Macromolecules*, **34**, 8792 (2001)
60. Liang M.T., Wang C.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4622 (2000)
61. Handa Y.P., Wong B., Zhang Z., *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 55 (1999)
62. Krause B., Mettinkhof R. Van der Vegt N.F.A., Wessling M., *Macromolecules*, **34**, 874 (2001)
63. Naguib H.E., Park C.B., Reichelt N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2661 (2004)

64. Cotugno S., Di Maio E., Mensitieri G., Iannace S., Roberts G.W., Carbonell R.G., Hopfenberg H.B., *Ind, Eng, Chem. Res*, **44**, 1795 (2005)
65. Di Maio E., Mensitieri G., Iannace S., Nicolais L., Li W., Flumerfelt R.W., *Polym. Eng. Sci*, **45**, 432 (2005)
66. Martini J., Waldman F., Suh N.P., *S.P.E. ANTEC Technical paper*, **28**, 674 (1982)
67. Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L.J., Tomasko D.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1562 (2002)
68. Kim T.H., Lim S.T., Lee C.H., Choi H.J., Jhon M.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2106 (2003)
69. Koo C.M., Kim M.J., Choi M.H., Kim S.O., Chung L.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1526 (2003)
70. Gibson L.J., Ashby M., *Cellular solids : structure and properties*, Cambridge University Press; 2 edition (1999)
71. Fujimoto Y., Sinha S.R., Okamoto M., Ogami A., Yamada K, Ueda K.,*Macromolecular Rapid Communication*, **24**, 457 (2003)
72. Mitsunaga M., Ito Y., Ray S.S., Okamoto M., Hironaka K., *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, 543 (2003)
73. Okamoto M., Nam P.H., Maiti P., Kotaka T., Nakayama T., Takada M., Ohshima M., Usuki A., Hasegawa N., Okamoto H., *Nano Letters*, **1**, 503 (2001)

- 74. Nam P.H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Nakayama T., Takada M., Ohshima M., Usuki A., Hasegawa N., Okamoto H., *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1907 (2002)
- 75. Han X., Zeng C., Lee L.J., Koelling K.W., Tomasko D.L., *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1261 (2003)
- 76. J. Shen, C. Zeng, L.J. Lee, *Polymer*, **46**, 5218 (2005)
- 77. Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, **41**, 670 (2003)
- 78. <http://www.sachtleben.de>